

SÉRIE A, N° 639.

N° D'ORDRE :
1378.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. André RICHARD.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS DE LA
PINACOLINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 Juin 1910, devant la Commission d'Examen

MM. G. LIPPMANN, *Président.*
HALLER, } *Examineurs.*
BLAISE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. André RICHARD.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS DE LA
PINACOLINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 Juin 1910, devant la Commission d'Examen



MM. G. LIPPMANN, *Président.*
HALLER, } *Examineurs.*
BLAISE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

MM.

Doyen	P. APPELL, Professeur ..	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
Professeurs	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
Professeurs adjoints ...	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	G. PRUVOT.....	Anatomie comparée.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	Léon BERTRAND.....	Géologie.
	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.)
Secrétaire	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
	A. GUILLET.	

A

MES PARENTS.

Témoignage d'affection.

A LA MÉMOIRE

DE MON REGRETTÉ MAÎTRE

LOUIS BOUVEAULT.

Souvenir respectueux.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A

M. A. HALLER,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS DE LA PINACOLINE.

INTRODUCTION.

La pinacone, type d'une série de corps possédant tous le groupement fonctionnel d'un glycol bitertiaire en position α , fut découverte par Fittig ⁽¹⁾ dans les produits de l'action du sodium sur l'acétone sèche. L'auteur cherchait à produire avec l'acétone un dérivé sodé, mais, contrairement à son attente, Fittig obtint, non le corps cherché, mais un corps huileux qui cristallisa au bout de peu de temps. Fittig, qui n'en connut pas alors la véritable composition, pensait avoir produit une modification de l'acétone qu'il nomma pour cela *paracétone* et à laquelle il attribua la formule équivalente $C^6H^6O^2, 6HO$.

Stædeler ⁽²⁾, en répétant cette réaction du sodium sur l'acétone, montra que la *paracétone* ou *hydrate d'acétone* de Fittig avait pour composition $C^{12}H^{12}H^2, 14HO$ (équivalents) et il lui donna le nom de *pinacone* (de $\pi\iota\nu\alpha\chi\iota$, table) rappelant ainsi que cet hydrate cristallisait magnifiquement en tables.

⁽¹⁾ FITTIG, *Liebig's Ann.*, t. CX, p. 25.

⁽²⁾ STÆDELER, *Liebig's Ann.*, t. CXI, p. 277.

Fittig ⁽¹⁾ reprit ces travaux et confirma la formule donnée par Stædeler. De plus, il constata qu'en distillant la pinacone anhydre avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu, il passait avec la vapeur d'eau une huile qui, rectifiée, correspondait à la formule équivalente $C^{12}H^{12}O^2$. Il lui donna le nom de *pinacoline*, sans toutefois la considérer comme le véritable anhydride de la pinacone, car sans succès il la chauffa pendant plusieurs jours avec de l'eau pour remonter à la pinacone génératrice.

A cette époque, Friedel ⁽²⁾, ayant essayé d'hydrogéner l'acétone par l'amalgame de sodium, obtint, outre l'alcool isopropylique, la pinacone de Fittig et Stædeler. Contrairement à l'opinion de Stædeler qui considérait la pinacone $C^6H^{14}O^2$ comme l'hydrate du corps $C^6H^{12}O$ formé par dédoublement et désoxydation de l'acétone, Friedel trouva plus rationnel de la regarder comme provenant de la fixation d'un atome d'hydrogène sur l'acétone et du doublement de cette espèce de radical monovalent ainsi formé.

Cette vue fut confirmée par Linnemann ⁽³⁾ qui, dans l'hydrogénation de la benzophénone, découvrit un corps de même nature que la pinacone et que pour cette raison il nomma la *benzopinacone*.

Pour justifier la constitution glycolique de la pinacone, Friedel ⁽⁴⁾ traita cette dernière à froid par de l'acide chlorhydrique gazeux et obtint ainsi un produit chloré se décomposant à la distillation et qui, traité par de la potasse donna la pinacoline obtenue déjà par Fittig dans l'action des acides dilués sur la pinacone. Cette pinacoline fut regardée par Friedel comme l'oxyde d'éthylène de la pinacone, car la plus simple hypothèse à admettre était que la

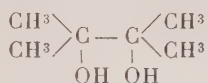
(¹) FITTIG, *Liebig's Ann.*, t. CXIV, p. 54.

(²) FRIEDEL, *Comptes rendus*, t. LV, p. 53.

(³) LINNEMANN, *Liebig's Ann.*, t. CXXXIII, p. 26.

(⁴) FRIEDEL, *Comptes rendus*, t. LV, p. 57.

perte d'eau de la pinacone s'effectuait entre les oxhydriles voisins. Toujours en vue d'obtenir le bichlorure de la pinacone, cette dernière fut alors traitée par le pentachlorure de phosphore, mais, au lieu du corps cherché $C^6H^{12}Cl^2$, il se forma, avec départ d'acide chlorhydrique, les corps chlorés non saturés $C^6H^{11}Cl$ et $C^6H^{10}Cl^2$. L'oxychlorure de phosphore permit enfin d'obtenir le bichlorure attendu $C^6H^{12}Cl^2$ avec une certaine quantité de pinacoline. La formule admise pour la pinacone fut donc celle d'un glycol α -bitertiaire



formé par la saturation mutuelle de deux radicaux isopropyliques.

Cette constitution fut démontrée expérimentalement par Linnemann ⁽¹⁾ qui, oxydant la pinacone par le mélange sulfochromique obtint de l'acétone, fait que la formule de Friedel faisait prévoir.

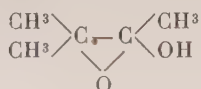
Quant à la pinacoline, Friedel avait admis que ce corps était un oxyde d'éthylène. Il manquait bien à ce corps l'une des propriétés caractéristiques des oxydes, à savoir celle de se combiner à l'eau pour redonner le glycol générateur, mais on savait que cette propriété fait quelquefois défaut dans les termes élevés de la série. D'ailleurs, un fait important semblait confirmer cette formule. Par l'action du perchlorure de phosphore sur la pinacoline, Friedel et Silva ⁽²⁾ obtinrent un chlorure $C^6H^{12}Cl^2$, dont presque toutes les propriétés semblaient identiques à celles que possédait le chlorure dérivé de la pinacone. Il était donc rationnel de déduire de l'identité des deux

(1) LINNEMANN, *Liebig's Ann.*, Suppl. III, p. 374.

(2) FRIEDEL et SILVA, *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 98.

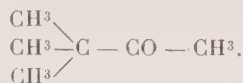
chlorures l'identité de constitution des deux corps générateurs.

L'oxydation de la pinacoline par le mélange sulfochromique donna à Friedel et Silva ⁽¹⁾ un acide isomérique avec l'acide valérianique. Ils l'appelèrent *acide pivalique*. La formule de cet acide, dérivé de la pinacoline considérée comme oxyde, serait



Cet acide serait donc comparable aux phénols, l'acidité de l'oxyhydre étant due au groupement C — C.

Or, Boutlerow ⁽²⁾ identifia ce nouvel acide avec l'acide triméthylacétique $\text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{CO}^2\text{H}$, qu'il avait obtenu par l'action de l'iodure de butyle tertiaire sur le cyanure double de mercure et de potassium. La comparaison des sels de ces deux acides ne permit aucun doute sur leur identité. Ce fait amena Boutlerow à donner à la pinacoline une formule en harmonie avec celle de l'acide triméthylacétique, à savoir la formule cétonique dissymétrique suivante



La pinacoline était donc, d'après cette nouvelle hypothèse, une cétone provenant d'une transposition moléculaire avec migration d'un radical méthyle.

Boutlerow ⁽³⁾ réalisa la synthèse de cette cétone en faisant réagir le zinc-méthyle sur le chlorure de l'acide triméthylacétique. Le corps obtenu fut trouvé identique à la

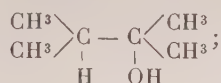
⁽¹⁾ FRIEDEL et SILVA, *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 193.

⁽²⁾ BOUTLEROW, *Ber.*, t. VII, p. 728.

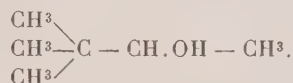
⁽³⁾ BOUTLEROW, *Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 257.

pinacoline. De plus, son oxydation donna le même acide pivalique.

Friedel et Silva ⁽¹⁾, hydrogénant la pinacoline par le sodium, d'après une réaction similaire à celle de l'acétone ordinaire, obtinrent une pinacone $C^{12}H^{26}O^2$ et un alcool pinacolique. Si ce dernier dérivait de la pinacoline-oxyde ce serait un alcool tertiaire



de la pinacoline-cétone, un alcool secondaire



Prianischnikow ⁽²⁾ fit la synthèse de l'alcool tertiaire par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure d'isobutyryle. Les propriétés des deux alcools de Friedel et de Prianischnikow sont très voisines :

	Alcool pinacolique.	Diméthylisopropyl-carbinol.
Densité à 0°.....	0,8347	0,8387
Point d'ébullition.....	120°	117°
Éther chlorhydrique { D ₄ °.	0,8966	0,8991
{ E..	112°,5-114°,5	112°

Cependant on parvint à les différencier par leurs constantes d'éthérification. Menschoutkine ⁽³⁾ trouva, pour vitesse et limite d'éthérification du diméthylisopropyl-carbinol, le chiffre 0,86 pour 100 et Couturier ⁽⁴⁾, pour l'alcool pinacolique, 16 pour 100 comme vitesse et 50,51

⁽¹⁾ FRIEDEL et SILVA, *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 98.

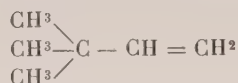
⁽²⁾ PRIANISCHNIKOW, *Liebig's Ann.*, t. CLXII, p. 67.

⁽³⁾ MENSCHOUTKINE, *Ber.*, t. XIII, p. 1812.

⁽⁴⁾ COUTURIER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXVI, p. 463.

comme limite d'éthérification. Ces derniers chiffres correspondent bien à ceux d'un alcool secondaire.

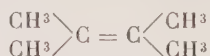
Par l'action de la potasse sèche et en excès sur le bromure pinacolique, Couturier ⁽¹⁾ obtint deux carbures éthyléniques isomériques. D'abord le pseudobutyléthylène



bouillant à 56°-59°, donnant avec le brome un dibromure liquide et avec le permanganate de potasse, employé d'après les indications de Wagner ⁽²⁾, un glycol liquide isomère de la pinacone



bouillant à 197° et dont le diacétate bout à 217°-218°, alors que celui de la pinacone bout à 140°-144°. Tout ceci est bien en concordance avec la formule dissymétrique attribuée à l'alcool pinacolique et par conséquent à la pinacolone. Mais, fait anormal, Couturier obtint aussi un carbure symétrique, le tétraméthyléthylène

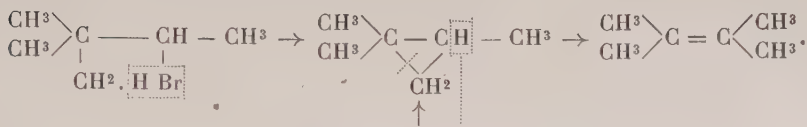


bouillant à 72°-75°, donnant avec le brome un dibromure fondant à 170°-171° et avec le permanganate étendu de l'acétone et un peu de pinacone. La potasse à chaud avait donc effectué ici le retour de la forme dissymétrique à la forme symétrique par la migration moléculaire d'un radi-

⁽¹⁾ COUTURIER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXVI, p. 469.

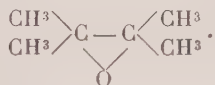
⁽²⁾ WAGNER, *Ber.*, t. XXI, p. 1230.

cal méthyle. Erlenmeyer expliqua ce fait par le processus suivant :



Pawlow (1), à partir du tétraméthyléthylène, fit aussi la synthèse de la pinacone, ce qui confirma encore la formule symétrique adoptée pour ce corps.

Eltekow (2), ayant fait réagir l'acide hypochloreux sur le tétraméthyléthylène, obtint une chlorhydrine qui, par soustraction d'acide chlorhydrique au moyen de potasse sèche, donna l'oxyde d'éthylène isomérique de la pinacoline



Cet oxyde bout à 95°-96°, alors que la pinacolone bout à 106°. Il se combine avec énergie à l'eau en donnant de l'hydrate de pinacone, ce que ne fait pas la pinacolone.

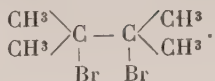
Pour élucider le fait de la similitude observée par Fiedel et Silva entre les chlorures de la pinacone et de la pinacolone, Couturier s'adressa aux bromures de ces deux corps. Le bromure de la pinacone fut préparé par l'action du tribromure de phosphore sur la pinacone anhydre et avec des rendements presque théoriques, le bromure de la pinacolone au moyen du pentabromure de phosphore à 0°. Ces deux bromures, bien qu'ayant certaines constantes physiques très voisines, se différencient cependant par leur point de fusion et leurs réactions.

Le bromure de la pinacone est identique au bromure de tétraméthyléthylène. Il constitue donc la dibromhy-

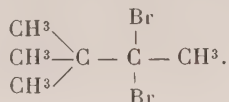
(¹) PAWLOW, *Liebig's Ann.*, t. CXCVI, p. 122.

(²) ELTEKOW, *Ber.*, 1883, p. 399.

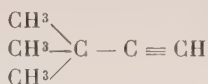
drine de la pinacone



Quant au bromure de la pinacolone, il possède une formule dissymétrique comme la pinacolone dont il dérive

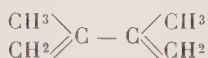


Et en effet, par l'action de la potasse alcoolique sur le dibromure de la pinacone, Couturier reproduisit du tétraméthyléthylène, alors qu'avec le dibromure de la pinacolone Favorsky ⁽¹⁾ produisit le pseudobutylacétylène



qui se combine avec le chlorure cuivreux ammoniacal.

Par l'action de l'anhydride acétique sur la pinacone, Couturier, outre l'éther diacétique de la pinacone, obtint le diisopropényle



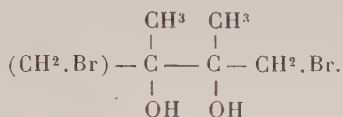
qu'il caractérisa par son tétrabromure fondant à 137°-138°.

Enfin Mariusza ⁽²⁾ prouva la constitution symétrique du diisopropényle. En effet, en oxydant par le permanganate étendu le dibromure d'isopropényle signalé par

⁽¹⁾ FAVORSKY, *Ber. : Referate*, t. XX, p. 781.

⁽²⁾ MARIUSZA, *Journal russe de Phys. et Chim.*, t. XXI, p. 434.

Kondakow ⁽¹⁾, Mariusza obtint le glycol dibromé



Et ce dernier corps, par une oxydation plus avancée, donna de l'acétone monobromée.

Pour expliquer cette transformation par perte d'eau de la pinacone, glycol bitertiaire démontré expérimentalement symétrique, en pinacoline, corps que les faits précédents font regarder avec certitude comme une cétone dissymétrique, il faut donc admettre une transposition dans la structure du squelette carboné initial.

Pour rendre compte de cette curieuse migration moléculaire, Krassoutsky ⁽²⁾ supposa la formation intermédiaire de l'oxyde d'éthylène de la pinacone qui, instable dans les conditions de l'expérience, s'isomériserait en cétone. Cette interprétation est d'autant moins probable que c'est précisément l'oxyde de la pinacone qui s'hydrate avec un grand dégagement de chaleur.

Pour Lieben ⁽³⁾, il y aurait, par simple contact et avant toute action déshydratante, une sorte de chassé-croisé entre un oxhydryle et un radical carboné.

Il semble plus logique cependant de considérer la déshydratation comme précédant la migration et d'admettre alors l'une des deux seules hypothèses possibles :

Ou bien il y a une déshydratation entre un oxhydryle et un méthyle, comme l'indiqua Erlenmeyer ⁽⁴⁾ dans la théorie qu'il donna de ces transpositions. D'où la

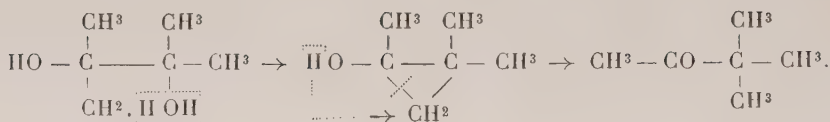
⁽¹⁾ KONDAKOW, *Journ. f. pr. Ch.*, 1902, p. 172.

⁽²⁾ KRASSOUTSKY, *Journ. russe de Phys. et Chim.*, t. XXXIV, p. 537.

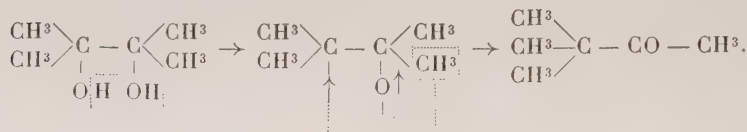
⁽³⁾ LIEBEN, *Monatshefte f. Ch.*, t. XXIII, p. 60.

⁽⁴⁾ ERLENMEYER, *Ber.*, t. XIII, p. 309.

suite



Ou bien il y a déshydratation entre les deux oxhydryles et formation d'un composé instable à valences libres, comme le proposa M. Tiffeneau (¹)



Cette dernière hypothèse, la plus simple et ne préjugant pas l'existence d'un composé stable, intermédiaire insaisissable, me semble la mieux satisfaire l'esprit et être aussi la plus vraisemblable.

Je fus amené à ce travail sur la pinacoline et ses dérivés par le désir de chercher à savoir quelle influence sur les fonctions voisines et quelle stabilité pourrait avoir en général la chaîne pseudobutylique en série grasse. Cette étude était surtout intéressante par le fait qu'on s'adressait à une série de corps d'une dissymétrie assez accentuée pour favoriser l'apparition d'isomères, s'il s'en pouvait former, et aussi d'une structure atomique assez simple pour qu'on pût, sans de trop grandes difficultés, interpréter les résultats. Telle est l'idée directrice du présent travail, qui n'a d'autre mérite que d'apporter quelques faits de plus à l'histoire d'une série déjà bien étudiée et discutée.

Comme point de départ à ces recherches, en collabora-

(¹) TIFFENEAU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. X.

tion avec M. Langlais (¹), nous avons modifié avantageusement la belle méthode donnée par MM. Couturier et Meunier pour la préparation de la pinacone, et obtenu ce corps avec un rendement moyen de 70 pour 100. Les produits secondaires trouvés furent l'oxyde de mésityle, l'isophorone et deux produits de réduction de l'acétone, un diol et un triol, étudiés par MM. Bouveault, Locquin et Levallois; enfin, l'alcool isopropylique à l'état de traces.

Parmi les produits résiduels de la préparation de la pinacoline, nous avons caractérisé le mésitylène pour la première fois, et isolé l'acétone, l'isopropényle, une petite quantité de pinacone inaltérée, enfin l'oxyde de mésityle et l'isophorone, ces deux derniers produits constituant des impuretés dont il est très difficile de débarrasser, par cristallisation, l'hydrate de pinacone.

En oxydant la pinacoline par l'hypobromite de soude, outre l'acide pivalique, produit normal de l'oxydation, formé ici avec un rendement de 70 pour 100, nous avons trouvé de la pinacoline inattaquée, du bromoforme, du tétrabromure de carbone, de la pinacoline tribromée, et enfin, fait très curieux, un produit de réduction et d'oxydation simultanées de la pinacoline, l'acide triméthyl-lactique. Par une expérience directe, nous avons montré que cet alcool provenait de l'action de la soude diluée sur la dibromopinacoline. Jusqu'à présent, à notre connaissance, on n'avait pas encore donné d'exemple de production de ces acides-alcools α dans les réactions classiques d'oxydation des méthylcétones par l'hypobromite.

Dans la première Partie de ce travail, je décris quelques dérivés des alcools triméthyléthylique, pinacolique et pentaméthyléthylique, les essais de transpositions moléculaires que j'ai faits par la formation des composés

(¹) RICHARD et LANGLAIS, *Bull. Soc. chim.* Communication du 20 avril 1910.

organo-magnésiens des éthers halogénés de ces alcools, suivie de l'action de l'oxygène, réaction très douce devant régénérer l'alcool initial ou un isomère. Enfin, l'action de l'anhydride carbonique sur ces dérivés magnésiens, réactions donnant naissance à des acides nouveaux.

Dans la deuxième Partie, je décris l'acide triméthylpyruvique et ses dérivés, soit de la fonction acide, soit de la fonction cétonique; la condensation de ses éthers-sels avec l'iodure de magnésium-méthyle, réaction donnant naissance à de l'acide, et, fait très curieux, à de l'aldéhyde tétraméthyllactiques; de même la condensation des éthers-sels tétraméthyllactiques avec l'iodure de magnésium-méthyle donnant aussi, avec du pseudobutyltriméthylglycol, de l'aldéhyde tétraméthyllactique. Finalement, je décris l'acide triméthyllactique, ses éthers, l'action de la chaleur sur cet acide, et enfin les essais de substitution d'un halogène à l'oxhydryle alcoolique de cet acide, expérience qui pourrait conduire, par une condensation malonique, à la synthèse de l'acide pseudobutylsuccinique inconnu, et, après formation du dérivé organo-magnésien de ce chlorure, puis action de l'anhydride carbonique sur ce composé, à celle de l'acide pseudobutylmalonique.

Ce travail a été fait au Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne. J'ai été guidé, dans le cours de mes recherches, par les bienveillants conseils du regretté et excellent M. Bouveault, à la mémoire duquel je suis heureux d'exprimer ici ma profonde reconnaissance; puis par ceux de mon cher Maître actuel, M. Haller, qui voudra bien me permettre de lui adresser ici le témoignage de ma respectueuse gratitude.

PREMIÈRE PARTIE.

SUR QUELQUES ALCOOLS GRAS A CHAÎNE PSEUDOBUTYLIQUE.

CHAPITRE I.

ALCOOL TRIMÉTHYLÉTHYLIQUE.

I. MODES DE FORMATION. — L'alcool triméthyléthylque a été obtenu pour la première fois par M. Tissier ⁽¹⁾, qui le prépara par divers procédés : par réduction, au moyen de l'amalgame de sodium à 3 pour 100 du chlorure d'acide correspondant; par chloruration du tétraméthylméthane, puis saponification du chlorure obtenu; enfin, par distillation sèche du sel de chaux de l'acide avec du formiate de calcium et hydrogénation de l'aldéhyde produite.

M. Bouvault ⁽²⁾ donne un exemple très remarquable d'un produit de réduction formé dans une réaction de Barbier-Grignard, en préparant cet alcool par la condensation à -15° du chlorure de tertiairebutylmagnésium avec du formiate de méthyle.

M. Courtot ⁽³⁾ enfin obtint le triméthyléthanol par l'action du chlorure de pseudobutylmagnésium sur le trioxyméthylène.

Les rendements dans ces diverses réactions sont faibles et, sauf les deux dernières, aucune ne peut vraiment servir pour la préparation pratique de l'alcool triméthyléthylque.

⁽¹⁾ TISSIER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXIX, p. 340.

⁽²⁾ BOUVEAULT, *Comptes rendus*, 1904, p. 1108.

⁽³⁾ COURTOT, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXV, p. 985.

J'ai donc réduit par le sodium et l'alcool le pivalate d'éthyle, d'après la méthode générale donnée par MM. Bouveault et Blanc ⁽¹⁾, pour passer d'un acide à l'alcool correspondant. J'ai ainsi constaté qu'on avait là un procédé avantageux de préparation de l'alcool triméthyléthylique. Cette préparation comprend deux parties : (a) *éthérification de l'acide pivalique*, (b) *réduction du pivalate*.

II. PRÉPARATION DE L'ALCOOL TRIMÉTHYLÉTHYLIQUE. —

a. *Éthérification de l'acide pivalique. Pivalate de méthyle*. — Dans le but d'augmenter les rendements, j'ai toujours, dans le cours de ce travail, préparé les éthers méthyliques au moyen du sulfate de méthyle. Les éthérifications par l'alcool méthylique et l'acide sulfurique se font cependant normalement, ainsi que je l'ai vérifié.

11^g, 5 de sodium sont dissous dans 150^g d'alcool méthylique absolu. Après refroidissement, on ajoute à cette liqueur 50^g d'acide pivalique ⁽²⁾, puis, peu à peu, le dégagement de chaleur achevé, 62^g de sulfate neutre de méthyle récemment distillé. Après 30 minutes d'ébullition au bain-marie pour achever la réaction, on précipite l'éther-sel formé par l'eau salée. Ce dernier, décanté et réuni à l'éther d'épuisement de la solution aqueuse, est lavé au carbonate de potasse qui retient l'acide pivalique non éthérifié, puis à l'eau, enfin séché sur du chlorure de calcium fondu. Le résidu de l'évaporation de l'éther au bain-marie, rectifié à la pression ordinaire, bout à 101°-103° et donne ainsi 51^g de pivalate de méthyle pur, soit un rendement de 90 pour 100.

La solution aqueuse carbonatée, acidifiée largement

⁽¹⁾ BOUVEAULT et BLANC, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1677.

⁽²⁾ RICHARD et LANGLAIS, *Bull. Soc. chim.*; Communication du 20 mai 1910.

par de l'acide chlorhydrique et épuisée à l'éther, donne, après élimination de ce dernier, 4^g,5 d'acide pivalique, bouillant à 72° sous 16^{mm}.

Boutlerow ⁽¹⁾, qui signala cet éther, ne le caractérisa que par son point d'ébullition 100°-102°. J'ai donc déterminé sa *densité* à 0° :

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0°....	0 ^g ,9375
Poids du même volume d'eau à 0°.....	1 ^g ,0516

$$D_4^0 = 0,891.$$

Pivalate d'éthyle. — On réalise cette éthérification en chauffant pendant 2 heures au bain-marie un mélange d'acide pivalique (10^g), d'alcool absolu (10^g) et d'acide sulfurique concentré (5^g). On obtient ainsi 11^g,5 d'éther-sel pur bouillant à 120° à la pression ordinaire, soit un rendement de 85 pour 100.

La solution carbonatée redonne 1^g d'acide pivalique non éthérifié.

Densité à 0°.

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0°....	0 ^g ,9205
Poids du même volume d'eau à 0°.....	1 ^g ,0516

$$D_4^0 = 0,875.$$

b. Réduction du pivalate d'éthyle par le sodium et l'alcool absolu. — 110^g de pivalate d'éthyle sont dissous dans quatre fois leur poids d'alcool absolu (400^g). Par petites portions, à l'aide d'un tube à brome, on fait tomber cette solution dans un ballon relié à un puissant réfrigérant ascendant et contenant 105^g de sodium en gros morceaux (par molécule d'éther-sel, on emploie ici 2^{at} de sodium en plus de la quantité théorique). La réaction est très vive. On règle l'arrivée de la solution alcoolique de manière à produire une vive ébullition du mélange. L'in-

(1) BOUTLEROW, *Liebig's Ann.*, t. CLXXXIII, p. 372.

roduction terminée, on maintient l'ébullition en chauffant 4 heures au bain de chlorure de calcium. S'il le faut, on rajoute de l'alcool absolu, de manière à dissoudre tout le sodium.

Après refroidissement, on fluidifie le mélange par aduction d'eau. L'éther-sel non réduit est alors saponifié. On entraîne à la vapeur d'eau en fractionnant. L'alcool ordinaire passe d'abord, ensuite l'alcool triméthyléthylique. Les liqueurs entraînées sont saturées de carbonate de potasse desséché. Les huiles surnageantes décantées sont réunies respectivement aux éthers d'épuisement de ces solutions aqueuses carbonatées. Après séchage de ces éthers sur du carbonate de potasse et vaporisation très lente de l'oxyde d'éthyle au bain-marie, les résidus sont rectifiés avec grand soin à la pression ordinaire, au moyen d'une colonne Vigreux (¹).

Jusqu'à 84° on a une portion alcoolique. On prend ensuite les portions 84°-95°, 95°-105°, 105°-113°, et enfin 113°-115°, portions contenant l'alcool cherché. Par plusieurs distillations fractionnées consécutives, on réduit de beaucoup l'importance des portions intermédiaires, et l'on sépare ainsi de l'alcool éthylique la majeure partie du triméthyléthanol, très entraînable par l'alcool ordinaire.

Par ce procédé, on obtient 40^g de cristaux d'alcool triméthyléthylique fondant après cristallisation dans l'éther de pétrole, à 50° et bouillant à 113°-115° à la pression ordinaire, et à 64° sous 100^{mm}. Le rendement est donc voisin de 60 pour 100.

Quant à la liqueur alcaline restant dans le ballon après l'entraînement à la vapeur, on l'acidifie par 60^g d'acide chlorhydrique fumant. L'acide pivalique ainsi libéré est entraîné à la vapeur et extrait des eaux condensées par

(¹) H. VIGREUX, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXI, p. 1118.

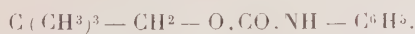
agitations à l'éther. Le résidu de l'évaporation de l'oxyde d'éthyle laisse 25^g d'acide pivalique pur, bouillant à 163° et fondant à 35°.

Comme 25^g d'acide pivalique correspondent à 32^g,5 d'éther saponifié, il y a donc eu $(100^g - 32^g,5) = 67^g,5$ d'éther-sel réduit, soit une production de 45^g de triméthyléthanol. Comme on n'en retrouve que 40^g, malgré les minutieuses et nombreuses rectifications, 5^g sont donc restés mélangés à l'alcool ordinaire qui, en réalité, sent très fort encore l'alcool amylique. La perte en alcool triméthyléthylque, du fait de cet entraînement inévitable, est donc de 11 pour 100.

III. CARACTÉRISATION DE L'ALCOOL TRIMÉTHYLÉTHYLIQUE.

— *a. Phényluréthane triméthyléthylque.* — Dans une petite fiole à large goulot, on met 1^g de triméthyléthanol, 1^g,4 d'isocyanate de phényle et 10^g d'éther de pétrole. Après un jour de contact à la température ordinaire, on laisse la ligroïne s'évaporer à l'air. On reprend les cristaux obtenus par de l'éther absolu dissolvant seulement la phényluréthane et non la diphenylurée. Les cristaux obtenus par évaporation de l'éther, après cristallisation dans la ligroïne bouillante, fondent à 114°.

Analyses.



0^g,1435 de substance ont donné 0^g,1085 de H²O et 0^g,3656 de CO².

0^g,1960 de substance ont dégagé 11^{cm}³,7 de Az mesuré humide à 15° sous 750^{mm} à 14°.

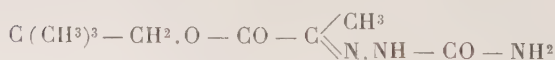
	Trouvé.	Calculé pour C ¹² N ¹⁴ NO ² .
H pour 100.....	8,40	8,2
C » 	69,48	69,6
N » 	6,85	6,8

b. Semicarbazone du pyruvate triméthyléthylique.
— J'ai appliqué ici la méthode de caractérisation des alcools donnée par M. Bouveault ⁽¹⁾:

On fait bouillir 4 heures, au bain d'huile, dans un petit appareil à distiller, 5^g d'alcool triméthyléthylique et 5^g d'acide pyruvique fraîchement distillé. On cohobe plusieurs fois l'alcool distillé. On rectifie ensuite très lentement à la colonne. Sous une pression de 100^{mm}, l'eau et l'alcool non éthérifié passent jusqu'à 70°, puis l'acide pyruvique libre à 65°-70° sous 15^{mm} et enfin le pyruvate à 78°-80° sous 23^{mm}.

1^g de semicarbazide ayant été dissous dans le minimum d'acide acétique cristallisable à chaud, on y ajoute 2^g de l'éther pyruvique précédent. Le flacon bouché est abandonné à lui-même 12 heures. Après quoi, comme les cristaux déposés sont peu solubles dans l'eau, on précipite la semicarbazone par addition à la solution acétique de 5 fois son volume d'eau froide. Les cristaux essorés sont lavés à l'eau, séchés entre des papiers filtres et recristallisés dans un mélange bouillant de ligroïne et d'éther. Ils fondent à 166°.

Analyses.



0^g,1478 de substance ont donné 0^g,1068 de H²O et 0^g,2706 de CO².
0^g,1623 de substance ont dégagé 27^{cm}³,8 de Az mesuré humide à 16° sous 753^{mm},2 à 20°.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹⁷ N ³ O ³ .
H pour 100.....	8,02	7,9
C » 	49,93	50,2
N » 	19,63	19,5

(¹) BOUVEAULT, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 985.

IV. ÉTHER CHLORHYDRIQUE DE L'ALCOOL TRIMÉTHYLÉTHYLIQUE. — Ce corps a été signalé par M. Tissier ⁽¹⁾ et a été préparé ici par le procédé suivant donné par cet auteur :

10^g d'alcool triméthyléthylique refroidi dans un mélange de glace et sel sont saturés par un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec. Après 2 jours de chauffe de cette solution en tube scellé à 50°, la couche huileuse surnageante est séparée par décantation de l'eau formée, lavée au carbonate de potasse, puis à l'eau, séchée sur du chlorure de calcium et enfin distillée à la pression ordinaire.

On obtient ainsi 8^g d'éther sel, liquide incolore, mobile et à odeur agréable, bouillant de 87° à 90°, soit un rendement de 66 pour 100.

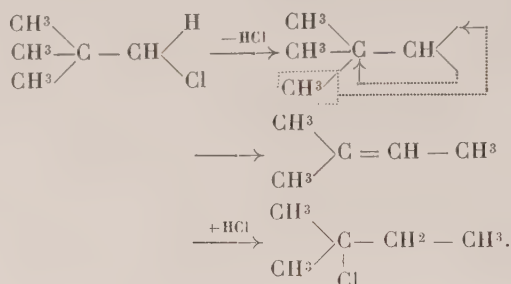
Le chlorure obtenu ici est primaire. En effet, quand on distille 0^g, 2 de ce chlorure avec 0^g, 5 d'azotite d'argent et qu'aux quelques gouttes de liquide recueilli on ajoute de 2 à 3 gouttes de soude aqueuse à 10 pour 100, un peu d'eau et une trace d'azotite de sodium, on constate très nettement, après acidification par de l'acide chlorhydrique, puis alcalinisation, la coloration jaune rougeâtre des sels alcalins des acides nitroliques.

Or, fait très remarquable que signala M. Tissier, ce chlorure primaire est instable. Bien desséché et sous la seule influence de la chaleur, il se dissocie en effet en acide chlorhydrique et triméthyléthylène. Ce carbure se recombine à froid aux hydracides mais donne ainsi le chlorure tertiaire, lequel, transformé en acétate, puis saponifié, donne naissance à l'hydrate d'amylène.

Ce phénomène de transposition moléculaire se ramène à celui plus général de la dissociation, le changement de constitution de l'alcool initial étant prouvé ici par une décomposition suivie d'une recombinaison suivant une direc-

(¹) *Loc. cit.*

tion différente, ainsi que le montrent les schémas :



Or, cette isomérisation transformant un alcool primaire en alcool tertiaire avait lieu sous l'influence brutale de la chaleur. Il était donc intéressant d'étudier la stabilité que posséderait le groupement pseudobutylique dans des réactions effectuées toutes à la température ordinaire, à partir de cet éther-sel primaire. Dans ce but, après avoir préparé le dérivé organo-magnésien de ce chlorure, j'ai fait passer à refus dans sa solution étherée un courant d'oxygène sec de façon à régénérer un alcool. Devait-on retomber sur l'alcool primaire générateur, autrement dit le groupement pseudobutylique était-il stable à froid dans l'éther chlorhydrique, ou bien y avait-il encore dans ces conditions transposition moléculaire et formation de l'alcool amylique tertiaire ?

V. ACTION DE L'OXYGÈNE SUR LE DÉRIVÉ ORGANO-MAGNÉSIEN DU CHLORURE TRIMÉTHYLÉTHYLIQUE. — On forme donc la combinaison magnésienne de 2^g de magnésium avec 8^g de chlorure récemment préparé. Pendant 8 heures ensuite, on y fait passer un courant très lent d'oxygène pur et bien desséché. Après décomposition du produit d'addition par l'eau glacée, dissolution de la magnésie formée par l'acide chlorhydrique et extraction à l'éther de la liqueur saturée de sulfate de soude anhydre, la solution étherée est séchée sur du carbonate de potasse. L'éther

ayant été chassé très lentement au bain-marie et à la colonne, le résidu, après plusieurs rectifications à la pression ordinaire, bout à 101° - 103° . Cet alcool régénéré se présente sous forme d'une huile incolore à odeur camphrée, peu soluble dans l'eau, se solidifiant et fondant à -12° .

Densité à 0° .

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0° $0^{\text{g}},8702$

Poids du même volume d'eau à 0° $1^{\text{g}},0516$

$D_4^0 = 0,827$.

Les points d'ébullition, de fusion, ainsi que la densité de ce corps correspondent à ceux du diméthyléthylcarbinol.

Pour caractériser cet alcool régénéré, j'ai essayé sur lui les deux réactions suivantes :

Action de l'acide pyruvique. — Quelques grammes de l'alcool régénéré ont été chauffés avec de l'acide pyruvique, au bain d'huile à 110° - 120° pendant une demi-journée, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, ce dernier étant fermé par un tube coudé plongeant dans un matras refroidi par un mélange réfrigérant. On recueille ainsi un liquide très volatil et mobile, à odeur bien particulière, distillant sur le sodium sans décomposition et bouillant à 37° .

La déshydratation des alcools tertiaires sous l'influence de l'acide pyruvique étant un fait bien établi par M. Bouveault ⁽¹⁾, le carbure obtenu ici est évidemment le triméthyléthylène. Ce carbure fixe d'ailleurs 2^{at} de brome à froid, sans dégagement sensible d'acide bromhydrique et donne le dibromure $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{Br}^2$ ⁽²⁾ liquide bouillant à 62° , 5 sous 12^{mm} et vers 175° en se décomposant à la pression ordinaire.

(1) BOUVEAULT, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 985.

(2) TISSIER, *loc. cit.*

Quant à l'acide pyruvique restant, après sa neutralisation par du carbonate de potasse et extraction à l'éther des produits neutres, le résidu de l'évaporation de ce dernier est négligeable. Il n'y a donc pas eu formation de pyruvate. Il n'y avait par conséquent pas d'alcools primaire ou secondaire dans l'alcool régénéré.

Action de l'isocyanate de phényle. — L'alcool régénéré, traité par l'isocyanate de phényle dilué dans la ligroïne, s'y combine en très faible proportion. Après quelques jours de contact, à la température ordinaire, et évaporation du solvant, il y a formation, surtout de cristaux brillants de diphénylurée fondant à 235° , mais aussi de quelques cristaux de la phényluréthane de l'hydrate d'amyène fondant à 42° , comme le signala M. Lambling ⁽¹⁾.

Vis-à-vis de l'alcool amylique tertiaire provenant de la transposition du triméthyléthanol, l'isocyanate de phényle a donc principalement joué ce rôle de déshydratant sur lequel M. Haller ⁽²⁾ a appelé l'attention et qu'il a mis à profit dans de nombreuses réactions.

De ces faits il résulte que la manière dont se comporte l'éther chlorhydrique du triméthyléthanol rapproche beaucoup cet alcool des alcools tertiaires. Cependant il est extrêmement vraisemblable que l'alcool triméthyléthylrique doit ses propriétés spéciales à la présence d'un carbone tertiaire immédiatement voisin du groupe alcoolique et que c'est à l'arrangement de la molécule plutôt qu'à la classe à laquelle appartient l'alcool qu'il faut attribuer la grande instabilité de ses éthers halogénés.

VI. ACTION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE SUR LE DÉRIVÉ ORGANO-MAGNÉSIEU DU CHLORURE TRIMÉTHYLÉTHYLIQUE. — Pour fixer encore d'une autre façon la formule du dérivé

⁽¹⁾ LAMBLING, *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 777.

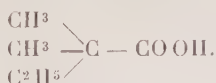
⁽²⁾ HALLER, *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 1326,

magnésien, j'ai traité ce dernier, en solution étherée et pendant 2 jours; par de l'anhydride carbonique pur et sec.

Après décomposition par l'eau glacée du produit d'addition, dissolution par l'acide chlorhydrique de la magnésie formée, épuisement à l'éther, la liqueur étherée est agitée avec du carbonate de potasse, puis avec un peu d'eau et enfin séchée sur du carbonate de potasse solide. L'éther ayant été chassé au bain-marie, le résidu neutre, très peu important d'ailleurs, distillé à la pression ordinaire, passe à 101°-103°. C'est de l'hydrate d'amylène provenant de l'action de l'oxygène de l'air contenu dans l'appareil sur le dérivé organo-magnésien.

La solution carbonatée, acidifiée largement par de l'acide chlorhydrique, est épuisée à l'éther. Ce dernier, décanté, est lavé à l'eau, puis chassé au bain-marie. L'acide brut restant séché sur le sulfate de soude et distillé à la pression ordinaire passe à 187°. Cet acide malodorant se présente sous forme d'huile, insoluble dans l'eau, ne cristallisant pas dans un mélange réfrigérant de glace et sel. Ses constantes physiques correspondent à celles de l'acide diméthyléthylacétique, signalé par Wischnegradsky ⁽¹⁾.

Analyse.



0^g,1635 de substance ont donné 0^g,1539 de H²O et 0^g,3704 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹² O ² .
H pour 100.....	10,45	10,34
C » 	61,78	62,06

(¹) WISCHNEGRADSKY, *Liebig's Ann.*, t. CLXXIV, p. 56.

En résumé, M. Tissier avait déjà montré que la triméthoéthylamine $C(CH^3)^3 - CH^2.NH^2$ diazotée donnait, non l'alcool triméthyléthylque $C(CH^3)^3 - CH^2.OH$, mais l'alcool amylique tertiaire $C(CH^3)^2.OH - CH^2 - CH^3$. Il a également fait voir que, sous l'influence de la chaleur, le chlorure de triméthyléthanol donnait par transposition le chlorure de l'alcool amylique tertiaire.

On connaît bien des exemples de transpositions moléculaires dues à l'action de la chaleur, mais ce procédé d'intervention est brutal et peut provoquer des migrations non nécessaires pour la stabilité interne, donc anormales. J'ai montré dans le présent Chapitre, par des réactions très douces, que, même à froid, l'isomérisation du chlorure de l'alcool triméthyléthylque se produit dans le sens indiqué par M. Tissier et que pour l'équilibre final de la molécule, il se produit, sous la plus légère influence, un phénomène de *bascule intramoléculaire* tendant à réaliser une dissymétrie moins grande de l'édifice moléculaire.

CHAPITRE II.

ALCOOL PINACOLIQUE.

Friedel et Silva ⁽¹⁾ les premiers, au moyen du sodium et de l'eau, éalisèrent la réduction de la pinacoline. Par une réaction en tous points similaire à celle de l'acétone ordinaire, il se forma de l'alcool pinacolique et, avec un très faible rendement, une pinacone de la pinacoline, de formule brute $C^{12}H^{26}O^2$. Cependant il ne parut pas s'être formé dans cette réaction des produits de condensation de la pinacoline, comme cela avait lieu avec l'acétone qui donnait naissance notamment à l'oxyde de mésityle et à l'isophorone.

(¹) FRIEDEL et SILVA, *loc. cit.*

M. Louis Henry ⁽¹⁾ a aussi préparé cet alcool en condensant l'aldéhyde ordinaire avec le bromure de pseudo-butylmagnésium.

I. PRÉPARATION DE L'ALCOOL PINACOLIQUE. — Pour réaliser l'hydrogénéation de la pinacoline, j'ai opéré pratiquement de deux façons :

a. Réduction par le sodium et l'alcool. — Dans un ballon de 500^{cm}³ chauffé au bain de chlorure de calcium et surmonté d'un réfrigérant ascendant, je verse 50^g de pinacoline et 250^g d'alcool. Quand la liqueur bout, j'y introduis peu à peu 30^g de sodium, c'est-à-dire par molécule de cétone un demi-atome de sodium en plus de la quantité exigée par la théorie. La réaction terminée, on entraîne à la vapeur l'alcool, la pinacoline non réduite et l'alcool pinacolique formé.

A la pression ordinaire et avec une bonne colonne, on rectifie soigneusement les produits entraînés.

Jusqu'à 85°, il distille de l'alcool aqueux. Comme dans le ballon distillatoire il y a maintenant deux couches, on décante celle qui surnage et l'on épuise à l'éther la couche aqueuse après l'avoir saturée de carbonate de potasse desséché. La solution étherée obtenue, à laquelle on a joint l'huile surnageante décantée précédemment, est séchée sur du carbonate, puis, l'éther ayant été chassé, rectifiée à la pression normale. Jusqu'à 115°, 15^g de pinacoline non réduite distillent.

De 115° à 123° passe l'alcool pinacolique brut.

Dans le vase distillatoire il reste une petite quantité d'un produit visqueux qui se solidifie par refroidissement. Distillé dans le vide, ce produit bout à 114°-118° sous 15^{mm} et fond après recristallisation dans l'éther à 69°. C'est la pinacone de la pinacoline signalée déjà par Friedel.

(1) LOUIS HENRY, *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 1075.

L'alcool pinacolique brut, rectifié à nouveau, bout de 121° à 123° . On obtient ainsi 40° d'alcool pinacolique pur fondant à $+4^{\circ}$; donc un rendement de 80 pour 100 du rendement théorique.

b. Réduction par la potasse alcoolique. — Ayant essayé de saponifier par la potasse alcoolique à chaud la cyanhydrine de la pinacoline (*voir plus loin*), ce nitrile-alcool α , dans ces conditions, fut dissocié en ses composés générateurs, acide cyanhydrique et pinacoline. Or, au lieu de retrouver parmi les produits finaux de la réaction la pinacoline génératrice, ce fut de l'alcool pinacolique, produit de réduction de la pinacoline qui resta.

Pour élucider ce fait, MM. Haller et Minguin ⁽¹⁾ ayant donné déjà des exemples des propriétés hydrogénantes des alcoolates de sodium, j'ai chauffé directement pendant 3 jours au bain de chlorure de calcium 20° de pinacoline avec 40° de potasse dissoute dans 70° d'alcool absolu.

Après traitement comme plus haut, il resta environ 60 pour 100 d'alcool pinacolique qui fut caractérisé par sa phényluréthane à 79° (*voir plus loin*).

Quant à la solution aqueuse restante après l'entraînement à la vapeur, elle fut lavée à l'éther pour en éliminer les produits goudronneux formés dans la réaction, puis évaporée à siccité au bain-marie; on obtint ainsi un mélange de potasse, de carbonate de potasse, mais aussi d'acétate de potasse qui fut caractérisé par l'odeur nauséabonde de cacodyle et oxyde de cacodyle qui se dégagait quand on chauffa ce résidu salin avec de l'anhydride arsénieux.

Dans cette expérience, la potasse alcoolique a donc simultanément agi comme réducteur vis-à-vis de la pinacoline et comme oxydant vis-à-vis de l'alcool éthylique servant de solvant.

(1) HALLER et MINGUIN, *Comptes rendus*, t. CXX, p. 110.

c. Réduction par le sodium et l'eau en présence d'éther. — Dans les préparations précédentes, la présence de l'alcool éthylique rend les séparations assez longues. Le mode opératoire suivant est plus expéditif.

50^g de pinacoline sont dissous dans 5 fois leur poids d'éther lavé préalablement à l'eau pour éliminer autant que possible les traces d'alcool éthylique qu'il peut contenir. A cette solution, on ajoute 100^{cm³} d'eau (4 fois la quantité théorique) où l'on a fait dissoudre 30^g de carbonate de potasse sec, et ceci dans le but, tout en diminuant la solubilité dans l'eau des produits formés, de ralentir la dissolution du sodium et d'éviter ainsi tout danger.

Dans le ballon contenant ce mélange maintenu à la température ambiante et surmonté d'un bon réfrigérant à tubulure latérale, on introduit peu à peu par petits fragments 30^g de sodium. L'avantage des petits fragments est de régulariser la réaction, car au début le dégagement d'hydrogène soulève chaque petit morceau de sodium dans l'éther et l'isole ainsi momentanément de l'eau. Une fois le sodium introduit et dissous, on ajoute de l'eau de façon à solubiliser toute la soude produite.

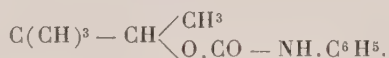
La couche éthérée décantée est réunie aux éthers d'épuisement de la couche aqueuse, lavée à l'eau pour éliminer toute trace de soude, puis séchée sur du carbonate. Le résidu de la distillation de l'éther au bain-marie, rectifié à la pression ordinaire comme plus haut, donne 40^g d'alcool pinacolique pur, soit un rendement de 80 pour 100 et 12^g de pinacoline non réduite.

II. CARACTÉRISATION DE L'ALCOOL PINACOLIQUE. — *a. Phényluréthane pinacolique* (1). — Dans une petite fiole bouchée, on mélange 1^g, 2 d'isocyanate de phényle, 10^g de ligroïne et 1^g d'alcool pinacolique. Après 2 à 3 jours de

(1) DELACRÉ, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. I, p. 535.

contact à la température ordinaire, on laisse la ligroïne s'évaporer à l'air. Les cristaux obtenus sont repris par de l'éther absolu qui dissout seulement la phényluréthane et non la diphenylurée symétrique. Les cristaux de phényl-carbamate de pinacolyle sont purifiés par cristallisation dans la ligroïne. Ils fondent à 79°.

Analyses.



0^g, 1565 de substance ont donné 0^g, 1218 de H²O et 0^g, 4045 de CO².
0^g, 2268 de substance ont dégagé 12^{cm}³, 6 de Az mesuré humide à 18° sous 762^{mm} à 21°.

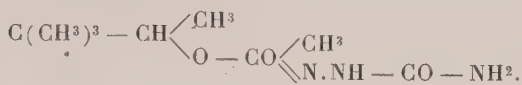
	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁹ NO ² .
H pour 100.....	8,64	8,6
C » 	70,49	70,6
N » 	6,38	6,3

b. Semicarbazone du pyruvate de pinacolyle. — On fait bouillir durant 3 heures au bain d'huile et au réfrigérant à reflux un mélange équimoléculaire d'alcool pinacolique (10^g, 2) et d'acide pyruvique (8^g, 8). Après refroidissement de la liqueur, on en élimine l'acide pyruvique non éthérifié par agitation avec du carbonate de potasse. La portion neutre extraite à l'éther, lavée à l'eau, séchée sur le chlorure de calcium et enfin distillée, bout à 78°-80° sous 17^{mm}.

0^g, 9 de semicarbazide ayant été dissous dans le minimum d'acide acétique cristallisable à chaud, on y ajoute 2^g de l'éther pyruvique précédent. Le flacon bien bouché est abandonné à lui-même pendant 12 heures. Les cristaux déposés étant peu solubles dans l'eau, on précipite la semicarbazone formée par addition de 5 fois son volume d'eau froide. Les cristaux essorés sont lavés à l'eau, séchés entre des doubles de papier-filtre et cristallisés

dans un mélange hydroalcoolique bouillant. Ils fondent à 175°.

Analyses.



0^g, 1540 de substance ont donné 0^g, 1182 de H²O et 0^g, 2945 de CO².
0, 1317 de substance ont dégagé 20^{cm}³, 7 de Az mesuré humide à 16° sous 758^{mm}, 6 à 19°.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁹ N ³ O ³ .
H pour 100.....	8,52	8,3
C » 	52,15	52,4
N » 	18,2	18,3

III. ÉTHER CHLORHYDRIQUE DE L'ALCOOL PINACOLIQUE. — L'éther chlorhydrique de l'alcool pinacolique a été obtenu par Friedel et Silva en saturant l'alcool par un courant de gaz chlorhydrique sec et en chauffant ensuite la solution en tube scellé à 100°. C'est ce procédé *modifié* qui m'a servi à le préparer.

On chauffe 6 heures à 80° en tubes scellés 20^g d'alcool pinacolique et 100^g d'acide chlorhydrique aqueux fumant. Après refroidissement, on décante l'huile surnageante, on la lave à l'eau, on la sèche sur du chlorure de calcium et on la rectifie à la pression ordinaire. On obtient ainsi 15^g de chlorure pur bouillant à 113°-114°, soit un rendement de 62,5 pour 100.

Le chlorure ainsi préparé est secondaire. Si, en effet, au produit obtenu par sa distillation avec un excès d'azotite d'argent on ajoute une trace d'azotite de sodium, un peu d'eau et d'acide chlorhydrique, on obtient en versant dans cette liqueur un peu de chloroforme une solution bleue due au pseudo-nitrol formé.

Les éthers chlorhydriques des alcools secondaires sont

en général stables. Cependant le chlorure pinacolique, comme celui de l'alcool triméthyléthylque, est très instable. Sous l'influence de la chaleur, il se décompose en tétraméthyléthylène et en acide chlorhydrique, ainsi que l'observèrent Friedel et Silva. Chauffé 6 jours à 100° avec de l'ammoniaque aqueuse, il donne uniquement du tétraméthyléthylène, comme le montra M. Couturier ⁽¹⁾.

Pour les mêmes raisons que celles exposées au Chapitre précédent, j'ai préparé le dérivé organo magnésien du chlorure pinacolique et essayé sur ce corps l'action de l'oxygène, puis de l'anhydride carbonique.

IV. ACTION DE L'OXYGÈNE SUR LE DÉRIVÉ ORGANO-MAGNÉSIEN DU CHLORURE PINACOLIQUE. — Sur 3^g de magnésium recouvert d'éther anhydre, on verse quelques gouttes d'iode de méthyle. Quand la réaction est amorcée, on ajoute goutte à goutte 15^g de chlorure pinacolique fraîchement préparé et dissous dans une fois et demi son volume d'éther absolu. Après passage de l'oxygène bien desséché, on décompose le produit d'addition par l'eau glacée, on dissout la magnésie produite par de l'acide chlorhydrique. La solution éthérée décantée est soigneusement séchée sur du carbonate de potasse solide, puis rectifiée à la pression ordinaire après élimination de l'éther au bain-marie. L'alcool régénéré bout à 117°-119°. Il possède l'odeur camphrée et un peu poivrée des alcools tertiaires et n'a pas cristallisé à -12°, alors que l'alcool initial fondait à 4°.

L'alcool pinacolique s'est donc isomérisé en diméthylisopropylcarbinol.

Dans les mêmes conditions qu'au Chapitre précédent, j'ai essayé sur ce corps l'action de l'acide pyruvique et de l'isocyanate de phényle. J'ai ainsi obtenu du tétraméthyl-

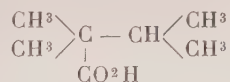
(1) COUTURIER, *loc. cit.*

éthylène bouillant à 72° et dont le dibromure $C^6H^{12}Br^2$ fond à 170° en tube fermé, comme le signala M. Couturier.

V. ACTION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE SUR LE DÉRIVÉ ORGANO-MAGNÉSIEEN DU CHLORURE PINACOLIQUE. — 15^g de chlorure pinacolique en solution dans l'éther absolu ayant été combinés à 3^g de magnésium, j'ai fait passer dans cette liqueur pendant 2 jours un courant lent d'anhydride carbonique bien desséché.

Après le traitement habituel, j'ai obtenu : comme produit neutre, 2^g d'alcool pinacolique isomérisé bouillant à 117° et provenant de l'action de l'oxygène de l'air contenu dans l'appareil sur le dérivé magnésien; comme acide, un corps bouillant à 106° sous 15^{mm} et fondant à 50°. C'est l'acide diméthylisopropylacétique non encore décrit.

Analyse.



0^g, 1615 de corps ont donné 0^g, 1620 de H^2O et 0^g, 3820 de CO^2 .

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^{14}O^2$.
H pour 100.....	11,1	10,8
C » 	64,5	64,6

Les conclusions théoriques à tirer de cette étude sont donc les mêmes qu'au Chapitre précédent. Quant à la pinacone de la pinacoline qui se forme dans la préparation de l'alcool pinacolique, sa production avec un si faible rendement provient vraisemblablement, comme cela a lieu d'ailleurs pour la pinacone ordinaire, de sa formation en milieu alcalin, milieu dans lequel ce diol paraît

être bien peu stable. A cause du temps que nécessitera cette étude, je n'ai pu encore l'aborder, mais je me propose de préparer par la suite cette pinacone avec un rendement convenable permettant d'en pouvoir faire l'étude, et cela en effectuant la réduction de la pinacoline au moyen de l'amalgame de magnésium.

CHAPITRE III.

ALCOOL PENTAMÉTHYLÉTHYLIQUE.

L'alcool pentaméthylé fut découvert en 1875 par Boutlerow ⁽¹⁾ qui l'obtint, dans des conditions difficiles, en condensant 2^{mol} de zinc-méthyle avec le chlorure de triméthoacétyle. Grignard ⁽²⁾ ensuite le prépara en faisant réagir l'iodure de pseudobutylmagnésium sur l'acétone. Puis Louis Henry ⁽³⁾, en condensant le bromure de magnésium-méthyle avec le chloro-isobutyrate de méthyle. Le corps obtenu dans cette dernière réaction ne fut pas, comme on pouvait l'attendre, la monochlorhydrine de la pinacone d'Eltekow, car il ne renfermait en effet plus de chlore et il fondait un peu au delà de 80°. C'était l'hydrate du pentaméthyléthanol, le chlore sous l'influence de l'organo-magnésien ayant été remplacé par un méthyle. Enfin tout récemment le même auteur ⁽⁴⁾ obtint cet alcool avec de très bons rendements par l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la pinacoline. C'est par ce dernier procédé, que je n'avais pas encore publié quand M. Louis Henry fit sa Communication, que j'ai préparé le pentaméthyléthanol.

(1) BOUTLEROW, *Lieb's Ann.*, t. CLXXVII, p. 176.

(2) GRIGNARD, *Central Blatt*, 2^e sem. 1901.

(3) LOUIS HENRY, *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 1022.

(4) LOUIS HENRY, *Comptes rendus*, t. CXLIII, p. 20.

I. PRÉPARATION DE L'ALCOOL PENTAMÉTHYLÉTHYLIQUE. —

Dans un ballon de 1^l bien sec, surmonté d'un bon réfrigérant ascendant à tubulure latérale soutenant un tube à brome, on met 18^g de magnésium en limaille. On humecte le métal d'éther anhydre et on lui ajoute un peu d'iodure de méthyle. La réaction amorcée, on fait couler peu à peu 110^g d'iodure de méthyle dilué dans deux fois son volume d'éther absolu. L'introduction achevée, pour terminer la réaction, on chauffe 45 minutes au bain-marie. Après refroidissement, par le tube à brome on fait couler goutte à goutte 50^g de pinacoline dissoute dans environ une fois et demie son volume d'éther anhydre. On achève alors la réaction par 1 heure de chauffe au bain-marie.

La décomposition de la combinaison magnésienne par l'eau glacée effectuée, ainsi que la dissolution par de l'acide sulfurique à 20 pour 100 de la magnésie formée, on décante la couche éthérée qu'on réunit aux éthers d'épuisement de la solution aqueuse. La liqueur éthérée, lavée au carbonate de potasse, puis à l'eau, est séchée sur du sulfate de soude anhydre. L'éther ayant été chassé à la colonne et très lentement, le résidu distillé à la pression ordinaire donne 52^g de pentaméthyléthanol bouillant de 125° à 130°, soit un rendement de 90 pour 100 du rendement théorique.

Cet alcool anhydre fond à 17°. Hydraté avec 1^{mol} d'eau, il cristallise en belles aiguilles brillantes, fondant vers 80° en tube fermé. Extrêmement volatil, ce corps sent fortement le moisi.

II. ÉTHER CHLORHYDRIQUE DU PENTAMÉTHYLÉTHANOL. —

Comme le signala Louis Henry (1), cet éther s'obtient immédiatement en versant le pentaméthyléthanol dans 1 fois environ son poids d'acide chlorhydrique fumant. Le pré-

(1) LOUIS HENRY, *loc. cit.*

cipité formé est essoré, lavé à l'eau, séché entre des doubles de papier-filtre, et donne ainsi 50^g d'éther encore humide, fondant à 110°. Ce corps, insoluble dans l'eau, est extrêmement volatil. Son odeur est camphrée. Purifié par cristallisation dans de l'alcool méthylique bouillant, il fond en tube fermé à 129°.

La solution chlorhydrique est épuisée à l'éther. Ce dernier, décanté, lavé au carbonate puis à l'eau, séché sur du sulfate de soude anhydre et enfin chassé lentement au bain-marie, abandonne des cristaux de pentaméthyléthanol fondant vers 80°. En les remettant dans de l'acide chlorhydrique fumant, on obtient un nouveau précipité de chlorure. Le rendement en éther est ainsi intégral.

III. ACTION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE SUR LE DÉRIVÉ ORGANO-MAGNÉSIEEN DU CHLORURE PENTAMÉTHYLÉTHYLIQUE.

— L'éther chlorhydrique précédent, après essorage et séchage entre des doubles de papier-filtre, est encore humide. On en dissout donc 50^g dans l'éther. On décante l'eau séparée. On lave à l'eau cette liqueur éthérée afin d'en éliminer l'acide chlorhydrique restant et on le sèche le plus possible sur du chlorure de calcium.

Pour en éliminer les dernières traces d'eau, on prépare séparément de l'iodure de méthylmagnésium (5^g de magnésium et 29^g d'iodure de méthyle) et l'on en verse dans la solution éthérée du chlorure jusqu'à cessation de précipité de magnésie. Cette dernière ayant été filtrée, la solution éthérée de chlorure est versée peu à peu, après addition de 14^g d'iodure de méthyle, dans le ballon contenant le restant de l'iodure de méthylmagnésium inutilisé auquel on a ajouté 11^g de magnésium (la formation de l'iodure de magnésium-méthyle devant faciliter ici celle du dérivé magnésien du chlorure pentaméthyléthylique).

Après 2 heures d'ébullition au bain-marie pour achever la réaction, on fait passer dans le ballon pendant 2 jours

un courant lent d'anhydride carbonique bien desséché.

Le traitement ordinaire effectué, on obtient en petites quantités deux corps neutres, l'un bouillant de 105° à 110° et l'autre vers 130° . Le premier est un hydrocarbure saturé, car il distille sur le sodium sans décomposition et ne fixe pas le brome à froid. Rectifié, il bout à 106° - 107° et cristallise par évaporation de l'éther où on l'a dissous en paillettes brillantes très volatiles fondant à 103° - 104° en tube fermé.

Analyse.

0^g, 1427 de substance ont donné 0^g, 2057 de H²O et 0^g, 4390 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁸ .
H pour 100.....	16,01	15,78
C » 	83,90	84,21

Dernièrement Louis Henry (1) a décrit un carbure C⁸H¹⁸, l'éthane hexaméthylé, dérivant du pentaméthyl-éthanol par la substitution d'un méthyle à l'oxhydryle alcoolique. Il le prépara précisément par l'action du bromure de méthylmagnésium sur le chlorure de pentaméthyléthyle. Comme l'hydrocarbure obtenu ici a les mêmes constantes que celui de M. Henry et que d'ailleurs son mode de formation est semblable, ce corps est l'*hexaméthyléthane*.

Quant au deuxième corps neutre bouillant vers 130° , il s'hydrate à l'air et se présente alors sous forme d'aiguilles brillantes fondant à 80° . C'est du *pentaméthyléthanol* provenant de l'action de l'oxygène de l'air contenu dans l'appareil sur le dérivé organo-magnésien.

De même, on obtient deux acides. Le premier bout à 118° à la pression ordinaire : c'est de l'*acide acétique*

(1) Louis HENRY, *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 1075.

provenant de l'action de l'anhydride carbonique sur l'iodure de magnésium-méthyle. Dans le ballon distillatoire, il reste un produit qui se solidifie par refroidissement et qui, après recristallisation dans l'éther, fond à 80° et bout à 120° sous 15^{mm}. Ce corps est, ainsi que le montre l'analyse, l'*acide diméthylpseudobutylacétique* entrevu par Geuther (¹).

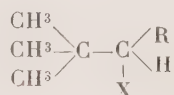
Analyse.

05, 1763 de substance ont donné 05, 1785 de H²O et 05, 4300 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O ² .
H pour 100	11,24	11,11
C pour 100	66,51	66,66

Bien que les éthers chlorhydriques des alcools tertiaires soient généralement instables et se préparent avec de mauvais rendements, ici au contraire, le chlorure du pentaméthyléthanol est stable et se forme avec un rendement quantitatif. Ce fait anormal semble montrer que la substitution maxima de méthyles aux hydrogènes dans une molécule pourrait y augmenter la stabilité d'une fonction éther chlorhydrique tertiaire. Dans une telle molécule cependant le chlore est mobile puisque l'action de l'iodure de magnésium-méthyle substitue facilement un méthyle à l'halogène.

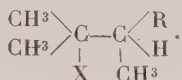
Les corps du type



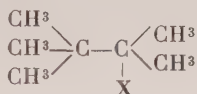
où R représente un hydrogène ou un méthyle, c'est-à-dire tels que le carbone portant l'halogène porte au moins

(¹) GEUTHER, *Liebig's Ann.*, t. CCII, p. 313.

un hydrogène, se transposent, avec la plus grande facilité à la température ordinaire, pour donner des corps de la forme



Enfin un corps tel que



ne semble pas être sujet aux empêchements stériques, comme on pourrait peut-être le croire de prime abord. Ceci provient sans doute du nombre relativement peu élevé de carbones que contient la molécule.

DEUXIÈME PARTIE.

SUR QUELQUES ACIDES GRAS A CHAÎNE PSEUDOBUTYLIQUE.

CHAPITRE I.

ACIDE TRIMÉTHYLPYRUVIQUE,

L'acide triméthylpyruvique a été découvert par Glücksmann ⁽¹⁾ qui le prépara en oxydant la pinacoline par le permanganate de potasse en liqueur alcaline. Anschütz et Rauff ⁽²⁾ par la suite l'obtinrent, mélangé à de l'acide pivalique, dans l'oxydation permanganique du para-tertiaire butylphénol.

⁽¹⁾ GLÜCKSMANN, *Monatshefte*, t. X, p. 771.

⁽²⁾ ANSCHÜTZ et RAUFF, *Liebig's Ann.*, t. CCCXXVII, p. 204.

I. PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS. — J'ai préparé cet acide d'après les indications de Glücksmann. $\frac{1}{5}$ de molécule de pinacoline rectifiée (20^g) est oxydée à froid par $\frac{2}{5}$ de molécule de permanganate de potasse en solution aqueuse à 3 pour 100, solution alcalinisée à 1 pour 100 par de la soude (60^g de MnO^1K , 2^l de H^2O et 20^g de NaOH). Pour cela, à la dissolution du permanganate et de la soude dans l'eau on ajoute la pinacoline. Le mélange est alors mis à la machine à agiter pendant 4 heures environ. La liqueur étant décolorée, on entraîne à la vapeur la pinacoline non oxydée (3^g), on essore le bioxyde de manganèse précipité enfin on concentre au bain-marie la liqueur claire jusqu'à commencement de cristallisation à chaud. On acidule alors largement cette dernière avec de l'acide chlorhydrique fumant (150^g). L'acide cherché mis en liberté est extrait à l'éther. Ce dernier ayant été chassé au bain-marie, il reste 27^g d'un liquide jaunâtre, visqueux et malodorant. C'est l'acide triméthylpyruvique brut. Rectifié dans le vide, ce dernier bout à 85° sous 20^{mm}.

Avec 160^g de pinacoline pure j'obtiens, après rectification dans le vide, 165^g d'acide pur, soit un rendement voisin de 80 pour 100 du rendement théorique.

L'acide ainsi obtenu se présente sous la forme d'un liquide visqueux incolore et très peu soluble dans l'eau froide. Même purifié par plusieurs rectifications consécutives, comme l'acide pyruvique ordinaire, il reste facilement en surfusion. Cependant il m'est arrivé de le voir se congeler spontanément dans le ballon condenseur pendant une distillation dans le vide; le thermomètre appuyé alors contre l'appareil marquait 12°.

A l'abri de l'humidité de l'air, par suite de sa viscosité, cet acide cristallise très lentement. Les cristaux ainsi obtenus, fait non encore signalé, fondent à 125°. A l'air au contraire, la cristallisation est rapide et l'on obtient de petits cristaux fondant bien à 90°, mais, ainsi que le montre

l'analyse, et, fait qu'on n'avait pas encore remarqué, ils renferment une demi-molécule d'eau de cristallisation.

Acide liquide : $E_{15} = 80^{\circ}$.

0^g, 3168 de substance ont donné 0^g, 2281 de H²O et 0^g, 6430 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ O ³ .
H pour 100	8,00	7,69
C pour 100	55,35	55,38

Acide fondant à 90°.

0^g, 1801 de substance ont donné 0^g, 1342 de H²O et 0^g, 3442 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁶ H ¹⁰ O ³ , $\frac{1}{2}$ H ² O).
H pour 100	8,28	7,9
C pour 100	52,12	51,8

Acide fondant à 125° et très averse d'eau.

0^g, 2182 de substance ont donné 0^g, 1510 de H²O et 0^g, 4391 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ O ³ .
H pour 100	7,68	7,69
C pour 100	54,90	55,38

II. DÉRIVÉS DE LA FONCTION CÉTONIQUE. — Pour mettre en évidence par quelques dérivés cristallisés non encore signalés le CO cétonique de l'acide triméthylpyruvique, j'ai combiné ce corps avec l'hydroxylamine, l'hydrate d'hydrazine et la semicarbazide.

a. Action de l'hydroxylamine. — 1^{mol} d'acide est ajoutée à la quantité correspondante de chlorhydrate d'hydroxylamine dissoute dans une solution aqueuse de carbonate de potasse. L'oximido-acide formé, après acidi-

fication, est extrait à l'éther. Par évaporation de sa solution alcoolique, la triméthylpyruvoxime se dépose en paillettes blanches fondant à 85°.

Analyses.



0^g, 2658 de substance ont donné 0^g, 1934 de H²O et 0^g, 4269 de CO².
0^g, 2905 de substance ont dégagé 22^{cm}³ de Az mesuré humide à 22°
sous 770^{mm} à 22°.

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁶ H ¹¹ NO ³ , H ² O).
H pour 100	8,08	8,0
C » 	43,80	44,2
N » 	8,8	8,6

b. Action de l'hydrate d'hydrazine. — La triméthylpyruvazine se forme quand on ajoute 1^{mol} d'hydrate d'hydrazine à une solution étendue de 1^{mol} d'acide triméthylpyruvique. L'azine se dépose sous forme d'un précipité jaunâtre qu'on essore, lave à l'eau et fait recristalliser dans l'alcool méthylique aqueux et bouillant. De cette façon, l'on obtient de belles aiguilles jaune soufre, fondant nettement à 207° en se sublimant.

Dosage d'azote.



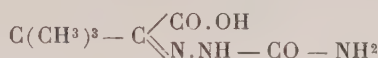
0^g, 1475 de substance ont dégagé 14^{cm}³, 7 d'azote mesuré humide
à 18° sous 753^{mm}, 8 à 18°, 5.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ²⁰ N ² O ⁴ .
N pour 100	11,3	11,00

c. Action de la semicarbazide. — On mélange en proportions équimoléculaires l'acide triméthylpyruvique et la semicarbazide dissoute à chaud dans le minimum

d'acide acétique, tel qu'il n'y ait pas précipitation de semicarbazide par refroidissement. Au bout de quelques heures, on précipite la semicarbazone formée par addition d'eau froide. On l'essore, on la lave et on la fait recristalliser dans l'eau bouillante. Elle fond à 195° en se décomposant.

Dosage d'azote.



0^g,1615 de substance ont dégagé 31^{cm}³,5 de Az mesuré humide à 14° sous 754^{mm},0 à 16°,5.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹³ N ³ O ² .
N pour 100.....	22,6	22,5

III. DÉRIVÉS DE LA FONCTION ACIDE. — *a. Éther méthylique.* — Pour préparer ce corps qui n'a pas encore été décrit, on chauffe 2 heures au bain-marie un mélange de 50^g d'acide triméthylpyruvique, 50^g d'alcool méthylique et 25^g d'acide sulfurique concentré. On précipite ensuite l'éther-sel formé par l'eau salée, on décante l'huile surnageante, on épuise l'eau salée à l'éther et l'on réunit ce dernier à l'huile. La liqueur éthérée, lavée au carbonate de potasse puis à l'eau, est séchée sur du chlorure de calcium. Le résidu de l'évaporation de l'éther au bain-marie fournit 42^g d'éther méthylique pur (rendement 75 pour 100) liquide incolore mobile, à l'odeur de cachou, et bouillant à 69°-70° sous 20^{mm} et à 160°-162° à la pression ordinaire.

Analyse.



0^g,3026 de substance ont donné 0^g,2372 de H²O et 0^g,6451 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^{12}O^3$.
H pour 100.....	8,7	8,3
C » 	58,14	58,3

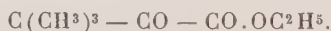
Densité à 0°.

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0°. 1^g,0455

Poids du même volume d'eau à 0°..... 1^g,0516

$$D_4^0 = 0,994.$$

b. Éther éthylique. — 100^g d'acide, 100^g d'alcool absolu et 50^g d'acide sulfurique concentré sont traités comme précédemment. On retrouve 15^g d'acide non éthérifié et l'on obtient 90^g d'éther pur (rendement 75 pour 100) bouillant à 76°-77° sous 20^{mm}.

Analyse.

0^g,3076 de substance ont donné 0^g,2551 de H²O et 0^g,6859 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{14}O^3$.
H pour 100.....	9,2	8,8
C » 	60,8	60,8

Densité à 0°.

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0°..... 1^g,0155

Poids du même volume d'eau à 0°..... 1^g,0516

$$D_4^0 = 0,965.$$

Carlinfanti (¹), qui a déjà décrit ce corps, lui donne pour constantes

$$E_{13} = 67^{\circ}-68^{\circ} \quad \text{et} \quad D_0 = 0,9716.$$

(¹) CARLINFANTI, *Gazetta*, t. XXIX, p. 271.

IV. DÉRIVÉS DES FONCTIONS CÉTONIQUE ET ACIDE. —

a. Semicarbazone du triméthylpyruvate de méthyle.

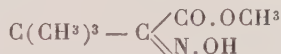
— Obtenue par le procédé habituel et recristallisée dans un mélange hydroalcoolique bouillant, elle fond à 125°.

Dosage d'azote.

0^g,1370 de substance ont dégagé 25^{cm}³,2 de Az mesuré humide à 17° sous 757^{mm},0 à 19°.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁵ N ³ O ³ .
N pour 100.....	21,1	20,9

b. Oxime du triméthylpyruvate de méthyle. — Obtenue par le procédé de Crismer et recristallisée dans un mélange bouillant d'éther de pétrole et d'oxyde d'éthyle, elle fond à 66° et bout à 125° sous 20^{mm}.

Dosage d'azote.

0^g,2175 de substance ont dégagé 16^{cm}³,3 de Az mesuré humide à 20°,5 sous 765^{mm} à 23°.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹³ NO ³ .
N pour 100.....	8,69	8,8

c. Semicarbazone du triméthylpyruvate d'éthyle. — Purifiée par cristallisation dans un mélange hydroalcoolique bouillant, elle fond à 115°.

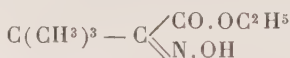
Dosage d'azote.

0^g,1561 de substance ont dégagé 27^{cm}³,6 de Az mesuré humide à 25° sous 763^{mm},7 à 25°.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹⁷ N ³ O ³ .
N pour 100.....	19,6	19,5

d. Oxime du triméthylpyruvate d'éthyle. — Dans 5^g d'éther cétonique dissous dans 2 fois leur volume d'alcool éthylique, on ajoute 3^g de chlorhydrate d'hydroxylamine finement pulvérisé et 1^g,8 d'oxyde de zinc (on emploie ainsi une demi-molécule de réactif oximant en plus de la quantité théorique). Après 6 heures d'ébullition au bain de sel et au réfrigérant à reflux, on filtre le précipité minéral qu'on lave avec un peu d'alcool. De la liqueur filtrée on chasse l'alcool par distillation au bain de sel. Le résidu étendu d'eau salée est épuisé à l'éther pour en extraire l'oxime. Cette solution éthérée, lavée deux fois avec un peu d'ammoniaque pour en éliminer le chlorure de zinc soluble dans l'éther puis à l'eau, est enfin séchée. Après départ de l'éther au bain-marie, le résidu est rectifié par distillation dans le vide. Vers 76° sous 20^{mm}, passe un peu d'éther cétonique non transformé et à 131°-133° sous 20^{mm} passent 3^g d'oxime, liquide très visqueux cristallisant incomplètement dans la glace, les cristaux formés ainsi fondant à 22°-23°.

Dosage d'azote.



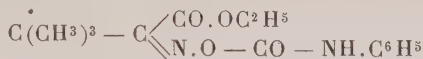
0^g,1856 de substance ont dégagé 13^{cm}³,5 de Az mesuré humide à 22°,5 sous 768^{mm},4 à 23°.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁵ NO ³ .
N pour 100.....	8,24	8,10

e. Phényluréthane de l'oxime du triméthylpyruvate d'éthyle. — Obtenue en mélangeant 1^g,7 de l'oxime précédente avec 1^g,2 d'isocyanate de phényle dilué dans de

la ligroïne. La phényluréthane, cristallisée dans l'éther de pétrole bouillant, se présente en longues aiguilles brillantes et fond à 123°-124°.

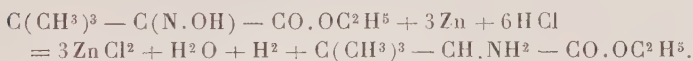
Dosage d'azote.



0^g,1315 de substance ont dégagé 10^{cm}³,85 de Az mesuré humide à 15°,5 sous 754^{mm},0 à 16°,5.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁵ H ²⁰ N ² O ⁴ .
N pour 100.....	9,45	9,6

V. RÉDUCTION DE L'OXIME DU TRIMÉTHYLPYRUVATE D'ÉTHYLE. — MM. Bouveault et Locquin (1) ont indiqué une méthode générale de préparation des aminoéthers α. Elle consiste à réduire par le zinc en poudre et l'acide chlorhydrique en solution alcoolique les éthers oximides-α. J'applique cette méthode au cas de l'acide triméthylpyruvique. Les proportions des divers réactifs à employer sont données par l'équation



16^g d'oxime sont dissous dans 1 fois et demie leur poids d'alcool ordinaire (24°). A cette solution on ajoute 18^g de poudre de zinc. Le mélange étant refroidi par de la glace, peu à peu on y verse la quantité voulue d'alcool ordinaire saturé à 0° de gaz chlorhydrique et préalablement titré.

On laisse la réaction se continuer pendant 12 heures. Ensuite, on élimine par filtration les impuretés du zinc non dissoutes et l'on évapore dans le vide la moitié environ de l'alcool employé.

(1) BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. chim.*, t. I, 1906, p. 966.

Tout en refroidissant dans la glace, on ajoute un large excès d'ammoniaque étendue de son volume d'eau. L'éther aminé ainsi libéré est extrait par agitation à l'oxyde d'éthyle. La solution étherée est lavée à l'eau puis à l'acide chlorhydrique étendu de trois fois son volume d'eau. Le chlorhydrate d'aminoéther ainsi reformé est insoluble dans l'oxyde d'éthyle mais soluble dans l'eau. On décante donc cette liqueur chlorhydrique et on l'épuise à l'éther. Ce dernier réuni au précédent contient en solution les produits neutres (oximidoéther non réduit et éther triméthylpyruvique résultant du composé précédent par hydrolyse sous l'influence de l'acide chlorhydrique du groupe N.OH) qui maintenant sont séparés de l'aminoéther cherché, lequel est dissous dans l'acide chlorhydrique.

Le résidu, peu important d'ailleurs, de l'évaporation de ces éthers au bain-marie, fractionné dans le vide donne du triméthylpyruvate d'éthyle bouillant vers 70° sous 15^{mm} et de l'oxime du triméthylpyruvate d'éthyle, inattaquée, distillant vers 120° sous la même pression.

L'éther aminé en solution chlorhydrique est mis en liberté par addition d'un bon excès de carbonate de potasse, puis extrait à l'éther. La liqueur étherée, séchée sur du carbonate de potasse solide, laisse après départ de l'oxyde d'éthyle au bain-marie un résidu, sentant fortement les amines, qu'on rectifie dans le vide.

Par ce procédé, on obtient 10⁸ d'éther aminé pur, bleuisant le tournesol et bouillant à 83° sous 15^{mm}. Le rendement est donc de 71 pour 100 du rendement théorique.

Analyses.



0^g, 1964 de substance ont donné 0^g, 1909 de H²O et 0^g, 4325 de CO².
0^g, 2244 de substance ont dégagé 16^{cm}³, 6 de Az mesuré humide à 18° sous 768^{mm} à 18°.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹¹ NO ² .
H pour 100.....	10,75	10,7
C » 	60,06	60,4
N » 	8,57	8,8

Densité à 0°.

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0°..... 1^g,0020

Poids du même volume d'eau à 0°..... 1^g,0516

$$D_4^0 = 0,952.$$

Pour caractériser par des dérivés cristallisés ce pseudobutylglycolate d'éthyle ou pseudobutylaminoacétate d'éthyle, j'ai préparé sa phénylurée, son picrate et son dérivé benzoylé.

L'*α*-phényluréo-β-triméthylpropionate d'éthyle s'obtient en traitant directement 1^g d'aminoéther par 0^g,7 d'isocyanate de phényle dissous dans l'éther anhydre. Purifiée par cristallisation dans l'éther absolu bouillant, cette phénylurée fond à 78°.

Dosage d'azote.



0^g,1722 de substance ont dégagé 15^{cm}³,3 de Az mesuré humide à 14° sous 752^{mm},8 à 18°,5.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁵ H ²² N ² O ³ .
N pour 100.....	10,2	10,1

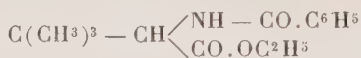
Le picrate de l'*α*-amino-β-triméthylpropionate d'éthyle se prépare en versant 1^g de l'aminoéther dans une solution alcoolique saturée de 1^g,4 d'acide picrique. Après 1 jour de contact, on chasse l'alcool. Le résidu visqueux cristallise lentement. On le purifie par cristallisation dans un mélange bouillant de ligroïne et benzine. Ce picrate fond à 134°.

Dosage d'azote.

0,1190 de substance ont dégagé 14^{cm}³, 8 d'azote mesuré humide à 18° sous 752^{mm}, 8 à 18°, 5.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁶ N ⁴ O ⁹ .
N pour 100.....	14,1	14,4

Le pseudobutylhippurate d'éthyle s'obtient très simplement en versant dans un ballon de Wurtz, tout en refroidissant, l'aminoéther et 1 fois et demie environ son volume de chlorure de benzoyle. Le lendemain le contenu du ballon s'est pris en masse. En le fractionnant dans le vide, on sépare l'excès de chlorure de benzoyle, qui bout à 90° sous 15^{mm}, du dérivé benzoylé cherché qui distille à 198°-200° sous 15^{mm}. Recristallisé dans l'éther de pétrole bouillant, ce benzoate fond à 64°.

Dosage d'azote.

0^g,1770 de substance ont dégagé 7^{cm}³, 9 de Az mesuré humide à 19° sous 758^{mm}, 0 à 20°, 5.

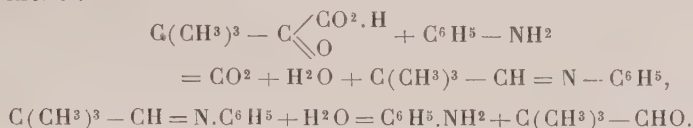
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁵ H ²¹ NO ³ .
N pour 100.....	5,1	5,3

VI. ACTION DE L'ANILINE SUR L'ACIDE TRIMÉTHYLPIRUVIQUE. — M. Bouveault (1) a indiqué une méthode générale de préparation des aldéhydes consistant à traiter les acides glyoxyliques par l'aniline. Il y a départ d'acide carbonique et formation de la phénylimide correspon-

(1) BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.*, t. XV, p. 1020.

dante. J'applique cette méthode au cas de l'acide triméthylpyruvique.

Les deux réactions suivantes se produisent successivement :



Dans un ballon de Wurtz, on chauffe à feu nu de l'acide triméthylpyruvique avec deux fois environ son volume d'aniline fraîchement distillée. Vers 80°-90°, de l'*aldéhyde triméthyléthylrique* passe avec de l'eau. Comme cette aldéhyde est peu soluble dans ce liquide, on sature ce dernier de sulfate de soude anhydre, on la décante et en l'agitant avec une solution concentrée de bisulfite de soude, la combinaison d'addition s'effectue avec dégagement de chaleur.

Quant au résidu du ballon, on le rectifie dans le vide. L'aniline en excès passe de 80° à 81° sous 20^{mm}, puis à 101°-102° sous la même pression la *triméthyléthylidène-aniline*.

Dosage d'azote.



0^g,1855 de substance ont dégagé 13^{cm}³,9 de Az mesuré humide à 17° sous 75^{mm} à 19°.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁵ N.
N pour 100.....	8,55	8,69

Densité à 0°.

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0°.....	0 ^g ,9905
Poids du même volume d'eau à 0°.....	1 ^g ,0516

$$D_4^0 = 0,941.$$

Cette phénylimide chauffée 2 heures au bain-marie et

au reflux avec de l'acide sulfurique à 20 pour 100 se saponifie et redonne de l'aldéhyde triméthyléthylrique qu'on entraîne à la vapeur, l'aniline difficilement entraînable étant d'ailleurs retenue ici par l'acide sulfurique. Après saturation de l'eau condensée par du sulfate de soude anhydre, l'aldéhyde est décantée et l'on en forme sa combinaison avec le bisulfite.

Ces combinaisons bisulfitiques réunies sont essorées, lavées avec un peu d'éther, puis décomposées par du carbonate de soude faible. L'aldéhyde libérée est immédiatement alors entraînée à la vapeur pour éviter sa polymérisation sous l'influence du carbonate alcalin.

Cette aldéhyde a été découverte par M. Tissier ⁽¹⁾ qui la prépara par la réduction du chlorure d'acide correspondant. Elle bout bien à 75° sous la pression normale, mais elle fond à 6° et non à 3° comme on l'a indiqué.

Pour permettre de l'identifier par des dérivés cristallisés qui jusqu'ici n'avaient pas encore été préparés, je l'ai combinée suivant les procédés habituels avec l'hydroxylamine, la semicarbazide et l'hydrate d'hydrazine.

L'oxime de l'aldéhyde triméthyléthylrique bout à 65° sous 20^{mm} et fond à 41°.

Dosage d'azote.



0^g,1955 de substance ont dégagé 24^{cm}³, 0 de Az mesuré humide à 18° sous 755^{mm}, 0 à 20°.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁵ H ¹¹ NO.
N pour 100.....	13,97	13,9

La semicarbazone de l'aldéhyde triméthyléthylrique déjà signalée par M. Bouveault ⁽²⁾ fond à 191°.

(1) TISSIER, *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 835.

(2) BOUVEAULT, *Comptes rendus*, 1904, p. 1108.

Dosage d'azote.



0^g,1180 de substance ont dégagé 32^{cm}³,0 de Az mesuré humide à 14° sous 756^{mm} à 20°.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹³ N ³ O.
N pour 100.....	29,53	29,4

L'azine de l'aldéhyde triméthyléthylque fond à 79°.

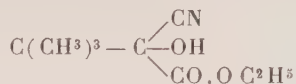
Dosage d'azote.



0^g,1050 de substance ont dégagé 15^{cm}³,3 de Az mesuré humide à 16° sous 757^{mm} à 18°.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ N ² .
N pour 100.....	16,81	16,7

VII. ACTION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE SUR LE TRIMÉTHYL-PYRUVATE D'ÉTHYLE. — La cyanhydrine



fut décrite récemment par Carlinfanti (1) qui signala entre autres choses sa grande instabilité. Je l'ai préparée de la façon suivante:

Une demi-molécule d'éther-sel bien sec (67^g) est dissoute dans une demi-molécule d'acide cyanhydrique anhydre (13^g,5). Au mélange on ajoute, comme catalyseur activant la vitesse normale de la réaction, quelques gouttes de triméthylamine. Un dégagement de chaleur devient aussitôt très sensible à la main et se prolonge assez long-

(1) CARLINFANTI, *Gazetta*, t. XXIX, p. 269.

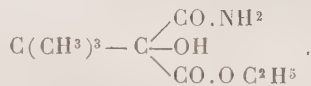
temps. Après un jour de contact dans un récipient bien fermé et à la température ordinaire, le mélange est distillé avec précaution dans le vide. La cyanhydrine formée est liquide et distille à 120° sous 15^{mm} .

Carlinfanti n'ayant pu saponifier cette cyanhydrine par la potasse aqueuse, je me suis adressé, comme agent d'hydratation, à l'acide sulfurique concentré employé à froid. J'avais, en effet, déjà remarqué l'instabilité de ces nitriles-alcools- α en présence des alcalis ou de l'eau, ou même simplement à chaud.

Dans 120° d'acide sulfurique concentré refroidi à -15° environ, on verse très lentement et en agitant une demi-molécule de la cyanhydrine précédente brute. Après une semaine de contact à la température ordinaire, on décante la couche insoluble surnageante. On la lave au carbonate de potasse, puis à l'eau. On la rectifie enfin dans le vide. Ainsi l'on obtient 45^{g} d'un produit neutre non sulfuré, bouillant à 162° - 164° sous 15^{mm} et fondant, après cristallisation dans la ligroïne bouillante, à 60° .

La solution sulfurique, étendue avec précaution d'eau glacée de façon à obtenir un acide dilué à 30 pour 100, abandonne, par épuisement à l'éther, une nouvelle quantité du corps neutre précédent.

Analyses.



$0^{\text{g}}, 1145$ de substance ont donné $0^{\text{g}}, 0885$ de H_2O et $0^{\text{g}}, 2215$ de CO^2 .
 $0^{\text{g}}, 1200$ de substance ont dégagé $7^{\text{cm}^3}, 1$ de Az mesuré humide à 16° sous $759^{\text{mm}}, 0$ à 17° .

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{17}\text{NO}^4$.
H pour 100.....	8,58	8,4
C » 	52,80	53,2
N » 	6,84	6,9

VIII. ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE TRIMÉTHYLPIRUVATE D'ÉTHYLE. — Espérant préparer la triméthylpyruvamide inconnue, j'ai fait réagir l'ammoniaque sur l'éther triméthylpyruvique. Avec le mode expérimental que j'ai employé, je n'ai pu obtenir le corps cherché. Quant à la complexité du produit obtenu elle provient certainement de l'influence perturbatrice du groupement cétonique.

De l'ammoniaque en solution alcoolique réagissant à 100° pendant 2 heures sur le triméthylpyruvate d'éthyle donne, après évaporation de l'alcool, des cristaux fondant à 225°.

Analyses.

0^g,2095 de substance ont donné 0^g,1670 de H²O et 0^g,4625 de CO².
0^g,1435 de substance ont dégagé 17^{cm}³,9 de Az mesuré humide à 16° sous 738^{mm} à 20°.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ²¹ N ³ O ² .
H pour 100.....	8,85	8,8
C » 	60,21	60,2
N » 	17,9	17,6

La réaction produite est donc la suivante :



Vu la longue série de réactions effectuées avec le triméthylpyruvate d'éthyle, ce corps ayant été épuisé, la préparation d'une quantité suffisamment grande de la substance azotée précédente permettant d'en déterminer la constitution sera longue. J'ai donc dû me borner pour le moment à en donner la préparation et les analyses. Cette étude sera poursuivie dans la suite.

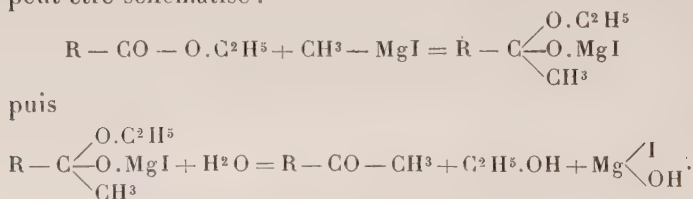
La réaction de Grignard appliquée aux éthers triméthylpyruviques fera l'objet du Chapitre suivant. Enfin la réduction de l'acide triméthylpyruvique fournira matière au Chapitre III.

CHAPITRE II.

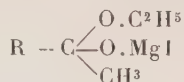
ACIDE TÉTRAMÉTHYLLACTIQUE.

I. PRÉPARATION A PARTIR DES ÉTHERS TRIMÉTHYLPYRUVIQUES. — M. Grignard ⁽¹⁾ a montré que lorsqu'on fait réagir l'iodure de magnésium-méthyle sur un éther-sel, il y a formation soit d'un alcool tertiaire, soit d'une cétone, selon que la réaction est plus ou moins complète.

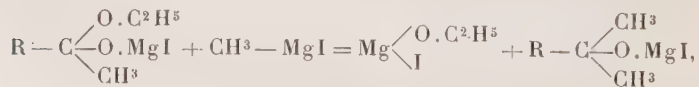
S'il y a formation de cétone, le processus de la réaction peut être schématisé :



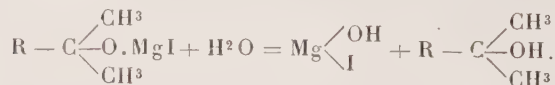
S'il y a formation d'alcool tertiaire, on peut admettre que le composé



d'abord formé réagit sur l'iodure de magnésium-méthyle en excès et donne, d'après la réaction suivante,



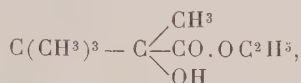
le composé $\text{R} - \text{C}(\text{CH}^3)_2 \cdot \text{OMgI}$. Ce dernier, au contact de l'eau, se décompose enfin suivant l'équation



(¹) GRIGNARD, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1322.

En appliquant la réaction de M. Grignard au triméthylpyruvate d'éthyle, éther-sel α -cétonique, on pouvait donc obtenir :

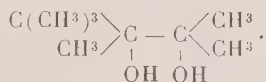
Par réaction seule du groupement cétonique, le tétraméthyllactate d'éthyle



d'où, par saponification ultérieure, l'acide tétraméthyllactique inconnu



ou bien, par réaction du CO cétonique et réaction limite de la fonction éther, la pinacone substituée suivante :



J'ai conduit une première expérience de la façon suivante :

Dans un ballon de 1^l bien sec, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un tube à brome, j'ai introduit 23^g de magnésium. Sur ce dernier j'ai versé peu à peu l'iodure de méthyle (138^g) en quantité calculée pour obtenir le diol bitertiaire. Le triméthylpyruvate de *méthyle* (40^g) dissous dans l'éther absolu et tombant peu à peu sur le dérivé organo-magnésien, formé au préalable et maintenu refroidi dans la glace, provoque une continuelle ébullition de cette liqueur. Pour achever la réaction grâce à la chaleur et à un contact prolongé, le mélange une fois réalisé, j'ai chauffé ce dernier 2 heures au bain-marie. Après refroidissement et le composé magnésien décomposé par l'eau glacée, la magnésie formée fut dissoute par de l'acide sulfurique à 20 pour 100 et la solution éthérée lavée au carbonate de potasse, puis à l'eau. L'éther ayant été chassé

au bain-marie, le résidu fut traité au bain de sel pendant 2 heures par une fois et demie environ son volume de potasse alcoolique à 30 pour 100, de façon à saponifier et l'éther triméthylpyruvique s'il n'avait pas entièrement réagi et le tétraméthyllactate de méthyle s'il s'en était formé. Après la saponification, l'alcool ayant été chassé au bain de sel, le résidu fut additionné d'eau salée puis agité à l'éther de façon à dissoudre les produits neutres, les produits acides restant en solution dans l'eau alcaline.

La portion neutre, après départ de l'éther solvant, rectifiée dans le vide, distilla à 82°-83° sous 18^{mm}. Le corps ainsi obtenu, que momentanément j'appelle *corps X*, sera étudié un peu plus loin.

En acidifiant largement par de l'acide chlorhydrique la portion alcaline, on obtint un acide solide. Ce dernier, purifié par cristallisation dans un mélange bouillant d'éther de pétrole et d'éther, se présente sous forme de magnifiques cristaux nacrés fondant à 141°-142° et distillant, en se sublimant abondamment, vers 130° sous 14^{mm}. Ainsi qu'il résulte de l'analyse, ce corps est l'acide tétraméthyllactique. Comme ici on en a obtenu 29^g; le rendement de sa préparation est voisin de 75 pour 100.

Analyse.



0^g, 1600 de substance ont donné 0^g, 1430 de H²O et 0^g, 3365 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O ³ .
H pour 100.....	9,93	9,6
C " 	57,35	57,5

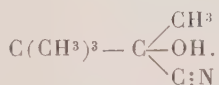
Dans une deuxième expérience, pour ne faire réagir que le CO cétonique du triméthylpyruvate d'éthyle, sur 6^g de magnésium baigné dans l'éther absolu, j'ai fait peu à peu

arriver 36^g de bromure de méthyle gazeux. Ceci fait, au mélange refroidi j'ai ajouté lentement 40^g de triméthylpyruvate d'éthyle.

Après traitement comme plus haut, j'ai obtenu 8^g d'un liquide neutre incolore, à odeur de moisi et de camphre, bouillant à 76°-78° sous 13^{mm} et identique au corps X obtenu précédemment avec le triméthylpyruvate de méthyle. Puis 28^g d'acide tétraméthyllactique fondant à 141°-142°, ce qui donne pour la formation de ce corps un rendement voisin de 80 pour 100.

II. SYNTHÈSE A PARTIR DE LA PINACOLINE. — Dans le but d'obtenir plus rapidement et aussi d'établir d'une façon certaine la constitution de l'acide tétraméthyllactique, j'ai préparé successivement les composés suivants :

Le nitrile tétraméthyllactique, en combinant l'acide cyanhydrique à la pinacoline :



L'amide tétraméthyllactique, en saponifiant par l'acide sulfurique concentré et froid le nitrile précédent :



Enfin l'acide tétraméthyllactique, en hydratant par l'acide chlorhydrique bouillant l'amide précédente :



a. Nitrile tétraméthyllactique. — La cyanhydrine de la pinacoline a été obtenue pour la première fois par Carlinfanti ⁽¹⁾ qui fit réagir de l'acide chlorhydrique sur un mélange de pinacoline et de cyanure de potassium. En

(1) CARLINFANTI, *Gazetta*, t. XXVII, p. 387.

entraînant à la vapeur et en rectifiant le produit de la réaction, il retrouva de la pinacoline inaltérée, tandis que dans le ballon distillatoire il resta l'oxynitrile cherché fondant de 82° à 87° et décomposable par l'eau bouillante en cétone et acide cyanhydrique.

Louis Henry ⁽¹⁾ qui étudia ensuite ce composé le décrivit comme se présentant sous forme de cristaux blancs, durs et indistincts, gras au toucher et cristallisant par évaporation de leur solution étherée en fines aiguilles fondant à 94° .

J'ai préparé ce nitrile de la façon suivante : de la pinacoline pure, ayant été séchée récemment sur du chlorure de calcium, est versée dans un flacon à large goulot. On y ajoute la quantité théorique d'acide cyanhydrique anhydre. Après agitation pour rendre le mélange homogène, on y verse quelques gouttes de tri-méthyl ou éthyl-amine bien desséchée par séjour prolongé sur de la potasse caustique. Cette amine tertiaire agit ici comme catalyseur et sa présence n'est pas indispensable car sans elle, comme je l'ai vérifié, la réaction se fait encore, avec des rendements acceptables mais avec beaucoup plus de lenteur. Le flacon ayant été bouché, au bout de quelques heures le dégagement de chaleur est terminé et la masse devient pâteuse par refroidissement. En l'essorant sous un mauvais vide, on obtient des cristaux qui, recristallisés dans la ligroïne bouillante, fondent à 113° .

En ajoutant à nouveau un excès d'acide cyanhydrique à la pinacoline essorée et en opérant encore comme plus haut, on parvient à transformer cette dernière en cyanhydrine avec un rendement presque quantitatif.

Les cristaux fondant à 113° , distillés dans le vide, passent en sublimant vers 90° sous 12^{mm} et cela sans se décomposer.

(¹) Louis HENRY, *Comptes rendus*, t. CXI.III, p. 20.

Analyses.

0^g, 1260 de substance ont donné 0^g, 1210 de H²O et 0^g, 3060 de CO².
 0^g, 2430 de substance ont dégagé 23^{cm}³, 7 d'azote mesuré humide
 à 16° sous 748^{mm}, 7 à 21°.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹ H ¹³ NO.
H pour 100.....	10,6	10,2
C » 	66,2	66,1
N » 	11,1	11,0

b. Tétraméthyllactamide. — Carlinfanti et Louis Henry ne parvinrent pas à saponifier la cyanhydrine de la pinacoline par l'acide chlorhydrique. Même résultat négatif d'après le premier auteur, par l'emploi d'acide sulfurique, de potasse et même d'eau oxygénée.

Malgré la grande instabilité de cet α -oxynitrile, je suis cependant parvenu à le saponifier en employant l'acide sulfurique concentré et froid.

Dans un poids connu d'acide sulfurique concentré et refroidi à 0°, on verse peu à peu le nitrile. Après 2 jours de contact, puis dilution de la liqueur avec de l'eau glacée, on entraîne à la vapeur la pinacoline libre. On neutralise ensuite l'acide sulfurique par la quantité calculée de carbonate de potasse anhydre et, après essorage et lavage à l'éther du sulfate précipité, on épuise la liqueur à l'oxyde d'éthyle. La liqueur étherée est lavée à l'eau. Après départ de l'éther au bain-marie, le résidu solide, purifié par cristallisation dans un mélange bouillant de ligroïne et benzine, fond à 140°-141° et bout, avec décomposition partielle, vers 170° sous 10^{mm}.

La solution carbonatée ayant servi au lavage de la liqueur étherée est acidifiée largement par l'acide chlorhydrique et épuisée à l'éther. Le résidu de l'évaporation de ce dernier est négligeable.

Dans les conditions précédentes, l'hydratation du nitrile s'arrête à l'amide. 50^g de nitrile ont ainsi donné 17^g de pinacoline pure et 25^g d'amide, soit pour ce composé un rendement voisin de 50 pour 100 du rendement théorique.

Analyses.



0^g,1320 de substance ont donné 0^g,1240 de H²O et 0^g,2825 de CO².
0^g,1645 de substance ont dégagé 14^{cm}³,9 de Az mesuré humide à 18° sous 743^{mm},2 à 22°.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁵ NO ² .
H pour 100.....	10,4	10,3
C » 	58,3	57,9
N » 	10,1	9,7

Plusieurs essais, que j'ai effectués dans des conditions expérimentales différentes, en vue d'obtenir un meilleur procédé de saponification de la cyanhydrine de la pinacoline ont échoué, que je cherche à préparer l'amide-oxime ou bien le chlorhydrate diamino-éther, composé qui se forme dans la glace et en milieu anhydre, c'est-à-dire dans des conditions qui semblent extrêmement favorables à la stabilité de l' α -oxynitrile à transformer.

Dans le premier cas, il ne se forme que l'oxime de la pinacoline et dans le deuxième, avec de la pinacoline libre, du chlorhydrate d'ammoniaque provenant de la saponification de l'acide cyanhydrique libéré.

Acide tétraméthyllactique. — En faisant bouillir 3 heures au réfrigérant à reflux le tétraméthyllactamide avec un excès d'acide chlorhydrique fumant, on transforme cette amide en l'acide correspondant. Extrait à l'éther et purifié par cristallisation dans un mélange hydroalcoolique, cet acide se présente sous forme de paillettes

brillantes. Il fond à 141° et distille en se sublimant vers 130° sous 14^{mm} .

Analyse.



0^g,1690 de substance ont donné 0^g,1500 de H²O et 0^g,3555 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O ³ .
H pour 100.....	9,86	9,6
C » 	57,36	57,5

III. DÉRIVÉS IMMÉDIATS DE L'ACIDE TÉTRAMÉTHYLLACTIQUE. — *a. Éther méthylique.* — On l'obtient aisément par l'action du sulfate de méthyle (89^g,5) en présence de méthylate de sodium (200^g d'alcool méthylique et 16^g,5 de sodium) sur l'acide correspondant (110^g). L'éther pur (70^g) bout à $65^{\circ},5$ sous 12^{mm} . Le rendement n'est donc que de 62 pour 100. On retrouve d'ailleurs 12^g d'acide non éthérifié.

Analyse.



0^g,1690 de substance ont donné 0^g,1550 de H²O et 0^g,3695 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O ³ .
H pour 100.....	10,19	10,0
C » 	59,6	60,0

Densité à 0°.

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0°....	1 ^g ,0540
Poids du même volume d'eau à 0°.....	1 ^g ,0116

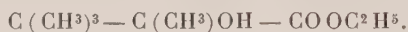
$$D_4^0 = 1,002.$$

b. Éther éthylique. — On chauffe 2 heures au bain-marie un mélange d'acide tétraméthyllactique (30^g) d'al-

cool absolu (30°) et d'acide sulfurique concentré (15°). Après le traitement habituel, on obtient l'éther liquide incolore à odeur camphrée (14°) bouillant à 74° sous 12^{mm}. Rendement 42 pour 100.

On retrouve 18° d'acide non éthérifié. Cette résistance à l'éthérification dans cet acide, manifestée ici par les mauvais rendements en éthers-sels, provient sans doute de l'accumulation des chaînons latéraux dans le voisinage du carboxyle.

Analyse.



0^g,2064 de substance ont donné 0^g,1915 de H²O et 0^g,4685 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹⁸ O ³ .
H pour 100.....	10,31	10,3
C » 	61,90	62,1

Densité à 0°.

Poids du liquide remplissant le pycnomètre à 0°....	1 ^g ,0255
Poids du même volume d'eau à 0°.....	1 ^g ,0516

$$D_4^0 = 0,975.$$

c. Chloralide de l'acide tétraméthyllactique. — Wallach (1) et Schiff (2) ont proposé comme procédé de caractérisation des α- ou β-oxy-acides, leur condensation avec le chloral anhydre. J'ai appliqué ici cette réaction.

On chauffe 2 heures à 120°, $\frac{1}{100}$ de molécule d'acide-alcool (1^g,4) avec $\frac{3}{100}$ de molécule de chloral anhydre (4^g,5). On précipite dans un excès d'eau le produit de la réaction. Le chloral en excès se dissout, la chloralide insoluble est essorée. Cette dernière, dissoute dans l'éther, est lavée au

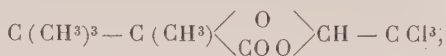
(1) WALLACH, *Liebig's Ann.*, t. CXIII, p. 1.

(2) SCHIFF, *Ber.*, t. XXXI, p. 1305.

carbonate pour éliminer l'acide-alcool n'ayant pas réagi, puis à l'eau et enfin séchée sur du chlorure de calcium.

Le résidu de l'évaporation de l'éther est rectifié, d'abord à la pression ordinaire (vers 100° un peu d'hydrate de chloral non éliminé par le lavage à l'eau passe dissocié), puis dans le vide. La chloralide bout à 126°-127° sous 14^{mm} et fond à 85° après recristallisation dans de la ligroïne bouillante.

Analyses.



0^g,3475 de substance ont donné 0^g,1530 de H²O et 0^g,4950 de CO².
0^g,2930 de substance ont donné 0^g,4570 de AgCl.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹³ Cl ³ O ³ .
H pour 100.....	4,89	4,71
C » 	38,84	39,20
Cl » 	38,58	38,65

IV. CONDENSATION DE L'IODURE DE MAGNÉSIUM-MÉTHYLE AVEC LES ÉTHERS-SELS TÉTRAMÉTHYLLACTIQUES. — Dans le but de préparer le méthylpseudo^obutylbutanediol qui est une pinacone substituée inconnue, j'ai condensé 3^{mol},5 d'iodure de méthyle avec 1^{mol} de l'éther méthylique précédent. Les proportions employées ont été : 33^g,6 de magnésium, 200^g d'iodure de méthyle et 64^g de tétraméthyllactate de méthyle. Le mode opératoire fut identique à celui décrit page 55.

J'ai ainsi obtenu deux corps neutres : L'un (12^g), identique au corps X obtenu déjà à partir des éthers triméthylpyruviques, distilla à 82°-84° vers 16^{mm}.

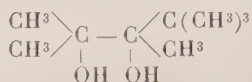
L'autre (11^g) passa à 96°-98° sous 16^{mm} et cristallisa dans un mélange réfrigérant de glace et sel. Il fond à 22°. C'est, ainsi que le montre l'analyse, le triméthylpseudo-

butylglycol cherché, formé ici avec un rendement de 16 pour 100.

Enfin, 35% d'acide tétraméthyllactique fondant à 141° furent retrouvés.

Avec l'éther éthylique, on obtient le même résultat qu'avec son homologue inférieur. La plus grande partie de l'éther employé est inattaquée et se retrouve finalement à l'état d'acide correspondant. Cependant il se forme avec de très médiocres rendements deux corps neutres : le triméthylpseudobutylglycol et le corps X.

Analyse du triméthylpseudobutylglycol.



0^g,2727 de substance ont donné 0^g,3082 de H²O et 0^g,6710 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ²⁰ O ² .
H pour 100.....	12,55	12,5
C » 	67,1	67,5

Analyse du corps X.

0^g,1154 de substance ont donné 0^g,1155 de H²O et 0^g,2712 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O ² .
H pour 100.....	11,12	10,8
C » 	64,09	64,6

Densité du corps X à 0°.

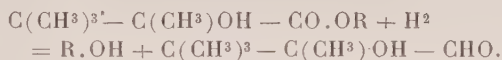
Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0°..	1 ^g ,0170
Poids du même volume d'eau à 0°.....	1 ^g ,0516

$$D_4^0 = 0,967.$$

Cryoscopie du corps X.

Poids de benzine.....	18 ^g , 4060	
Poids de substance.....	0 ^g , 1980	
Abaissement observé.....	0°, 39	
		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ⁷ H ¹⁴ O ² .
M.....	137,9	130

Disons tout de suite, ainsi que le démontrera l'étude suivante, que ce corps X est de l'aldéhyde tétraméthyllactique, semblant être produite par la réduction du tétraméthyllactate



V. ÉTUDE DE L'ALDÉHYDE TÉTRAMÉTHYLLACTIQUE. —

a. Action de l'acide pyruvique. — Un mélange équimoléculaire d'acide pyruvique (4^g, 4) et de corps X (6^g, 5) fut chauffé 4 heures au bain d'huile à 120°-130°. En rectifiant directement dans le vide le produit brut, vers 70° sous 15^{mm} passa l'acide pyruvique inaltéré, puis vers 80°-85° le résidu. Ce dernier fut analysé.

Analyse.

0^g, 1398 de substance ont donné 0^g, 1371 de H²O et 0^g, 3283 de CO².

		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ⁷ H ¹⁴ O ² .
H pour 100.....	10,89	10,8
C pour 100.....	64,04	64,6

L'acide pyruvique n'a donc pas réagi sur le corps X qui se retrouve inaltéré. D'après son mode même d'obtention, ce corps neutre X ne peut posséder une fonction éther. L'action de l'acide pyruvique nous montre qu'il ne

possède pas non plus de fonction alcool primaire ou secondaire.

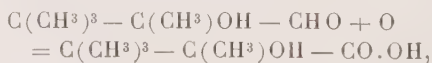
b. Oxydation par le permanganate alcalin. — Pour cet essai j'emploie 1^{at},5 d'oxygène par molécule de corps X. Dans 500^{cm³} d'eau je dissous 15^g,8 de permanganate de potasse pulvérisé et 5^g de potasse solide. J'y ajoute ensuite 13^g de corps X et le mélange est mis à la machine à agiter jusqu'à décoloration. Le bioxyde de manganèse ayant été essoré, on extrait à l'éther le corps neutre non oxydé (6^g). Après acidification par de l'acide chlorhydrique et épuisement à l'éther, ce dernier est lavé au carbonate, puis à l'eau. Le résidu de l'évaporation de l'éther, corps neutre qui était dissous dans la potasse, bout vers 80° sous 20^{mm} (3^g); c'est donc encore du corps X un peu impur.

La solution carbonatée acidifiée par de l'acide chlorhydrique est entraînée à la vapeur. On obtient ainsi quelques gouttes d'un acide ayant l'odeur de l'acide pivalique et qui, extrait à l'éther, cristallise mais fond à la chaleur de la main. C'est de l'acide triméthyllactique car distillé dans le vide cet acide bout à 66° sous 10^{mm} et fond alors à 35°.

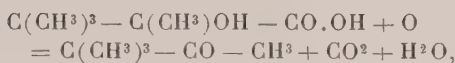
Le résidu non entraînable à la vapeur et restant dans le ballon, extrait à l'éther, abandonne quelques cristaux qui fondent à 140° et distillent à 130° sous 14^{mm} en se sublimant abondamment. Vu ces constantes, ce composé est de l'acide tétraméthyllactique.

Cette expérience nous montre donc que le corps X est difficilement oxydable et fournit comme produits d'oxydation de l'acide tétraméthyllactique et de l'acide pivalique, produit d'oxydation plus avancée du précédent.

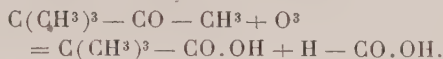
Ces faits s'expliquent si l'on regarde le corps X comme de l'aldéhyde tétraméthyllactique. On a en effet



puis,



et enfin,



c. Action de l'hydroxylamine. — Un mélange de 15^g de corps X étendu de deux fois son volume d'alcool ordinaire, de 16^g de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 9^g, 3 d'oxyde de zinc, chauffé 6 heures au bain de sel, après le traitement habituel donne, avec un rendement de 50 pour 100 et récupération du restant du corps neutre inaltéré ($E_{15} = 80^0$), une oxime distillant à 126°-127° sous 15^{mm} et fondant à 65°.

Analyses.



0^g, 1535 de substance ont donné 0^g, 1450 de H²O et 0^g, 3245 de CO².
0^g, 2350 de substance ont dégagé 19^{cm}³, 9 de Az mesuré humide à 25° sous 755^{mm} à 21°.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁵ NO ² .
H pour 100.....	10,52	10,3
C » 	57,55	57,9
N » 	9,31	9,7

d. Action de l'anhydride acétique sur l'oxime précédente. — Cette oxime ayant été dissoute dans de l'anhydride acétique, on y fit passer à refus et à froid un courant de gaz chlorhydrique. Après quelques jours de contact, on ajouta un excès d'eau pour décomposer l'anhydride acétique. On neutralisa par du carbonate de potasse et l'on épuisa à l'éther. Ce dernier, chassé au bain-marie, donna un peu de pinacoline bouillant vers 106° et des cristaux, fondant à 106° après cristallisation dans la li-

groïne bouillante et se sublimant dans le vide à 105° sous 24^{mm}, c'est-à-dire du nitrile tétraméthyllactique.

Nous avons donc bien ici une aldoxime. Celle-ci déshydratée donna la cyanhydrine de la pinacoline qui, instable, se décomposa partiellement en cétone et acide cyanhydrique.

Le corps X est donc l'aldéhyde de constitution



Quelque inattendu et non encore élucidée que soit cette très curieuse production d'un composé d'hydrogénation dans une réaction de Grignard, cet exemple n'est pas unique. M. Bouveault notamment ⁽¹⁾ en a donné un, assez récemment. En condensant à — 15° du chlorure de pseudobutylmagnésium avec du formiate de méthyle, il se forma bien, d'après la réaction signalée par Gattermann ⁽²⁾, une petite quantité d'aldéhyde triméthyléthyl-lique, mais, fait anormal, il se produisit aussi en quantité notable de l'alcool triméthyléthyl-lique.

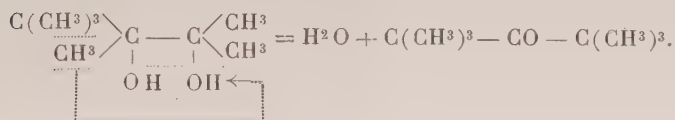
VI. PIVALONE OU ACÉTONE HEXAMÉTHYLÉE. — En chauffant 6 heures au réfrigérant à reflux du triméthylpseudo-butylglycol avec 3 fois son volume d'acide sulfurique à 20 pour 100, puis entraînant à la vapeur on obtient un liquide incolore qu'on rectifie avec une bonne colonne Vigreux à la pression ordinaire. De 130° à 140° passe une portion très peu importante, de 140° à 160° avec un point fixe à 150° un liquide mobile à odeur camphrée, enfin de 160° à 175° avec un point fixe à 172° un liquide congelable dans la glace.

Le liquide bouillant à 150° ne se combine ni à la semicarbazide en solution acétique ni à l'hydroxylamine en

⁽¹⁾ BOUVEAULT, *Comptes rendus*, 1904, p. 1108.

⁽²⁾ GATTERMANN et MAFFEZZOLI, *Ber.*, t. XXXVI, p. 4152.

solution alcoolique. Comme l'hypobromite de soude ne l'oxyde pas, il ne contient donc pas le groupement $\text{CO} - \text{CH}^3$. Vu la pinacone dont il dérive par déshydratation et ses présentes propriétés, ce composé est identique à l'hexaméthylacétone tout récemment décrite par MM. Haller et Bauer ⁽¹⁾. Sa formation ici résulte donc de la déshydratation de la pinacone substituée, déshydratation suivie de la classique transposition moléculaire



Quant à la portion distillant à 172° à la pression ordinaire, elle bout à 97° sous 15^{mm} . Elle est donc constituée par du triméthylpseudobutylglycol inaltéré. Ici encore par conséquent, comme dans le cas de la pinacone ordinaire, la déshydratation du glycol n'est pas intégrale.

Pour caractériser d'une façon certaine cette pivalone, l'alcool hexaméthylisopropylique étant cristallisé ⁽²⁾, j'en ai réduit à chaud 1^{g} dissous dans 4 fois son volume d'alcool absolu par $0^{\text{g}},8$ de sodium (3 fois la quantité théorique). Après le traitement ordinaire et rectification à la pression atmosphérique, l'alcool obtenu distilla à 165° - 166° et fondit à 50° .

Mélangé intimement avec un échantillon donné obligeamment par MM. Haller et Bauer, le point de fusion ne varia point. Il en fut de même pour la phényluréthane de cet alcool isopropylique hexaméthylé, fondant à 118° - 119° après recristallisation dans de l'éther de pétrole bouillant.

⁽¹⁾ HALLER et BAUER, *Comptes rendus* : Communication du 14 mars 1910.

⁽²⁾ HALLER et BAUER, *Ibid.*

CHAPITRE III.

ACIDE TRIMÉTHYLLACTIQUE.

L'acide triméthyllactique a été découvert par Glücksmann ⁽¹⁾ qui réduisit par l'amalgame de sodium l'acide triméthylpyruvique. Schindler ⁽²⁾ aussi le prépara. Dernièrement enfin, Wittorf ⁽³⁾ l'obtint dans l'action d'une solution aqueuse à 10 pour 100 de carbonate de potasse sur la dibromopinacoline ou sur la dioxime de l'aldéhyde triméthylpyruvique.

I. PRÉPARATION DE L'ACIDE TRIMÉTHYLLACTIQUE. — J'ai préparé cet acide d'après les indications de Glücksmann. Dans 600^g d'eau on dissout 100^g d'acide triméthylpyruvique cristallisé à l'air. Peu à peu on y ajoute 1400^g d'amalgame de sodium à 3 pour 100 (40^g de Na, 1360^g de Hg). Après 1 journée de contact, on décante le mercure et l'on acidule par de l'acide chlorhydrique. L'acide-alcool, extrait à l'éther, est rectifié par distillation fractionnée dans le vide. On obtient ainsi 10^g d'acide cétonique non réduit passant vers 82° sous 14^{mm} et 80^g d'acide-alcool pur, distillant à 135°-137° et fondant, après cristallisation dans l'éther de pétrole additionné d'un peu d'éther, à 90°. Cet acide se présente alors sous forme de beaux octaèdres brillants. Le rendement en acide-alcool est de 80 pour 100.

Analyse.

0^g,2227 de substance ont donné 0^g,1910 de H²O et 0^g,4456 de CO².

(1) GLÜCKSMANN, *Monatshefte*, t. X, p. 773; t. XII, p. 358; t. XIII, p. 647.

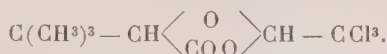
(2) SCHINDLER, *Monatshefte*, t. XIII, p. 648.

(3) WITTOFF, *Central Blatt*, t. II, 1900, p. 29.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹² O ³ .
H pour 100.....	9,5	9,1
C » 	54,57	54,54

II. CARACTÉRISATION DE L'ACIDE TRIMÉTHYLLACTIQUE. — *Chloralide*. — En opérant exactement comme il a été indiqué page 62, avec 1^g,3 d'acide-alcool et 4^g,5 de chloral anhydre, on obtient la chloralide de l'acide triméthyllactique, composé bouillant à 130° sous 15^{mm} et fondant, après cristallisation dans la ligroïne, à 63°.

Analyses.



0^g,3820 de substance ont donné 0^g,1500 de H²O et 0^g,5080 de CO².
0^g,2715 de substance ont donné 0^g,4455 de AgCl.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹¹ Cl ³ O ³ .
H pour 100.....	4,36	4,2
C » 	36,26	36,61
Cl » 	40,60	40,72

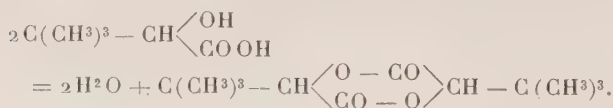
III. ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE TRIMÉTHYLLACTIQUE. — *a. Aldéhyde triméthyléthylque*. — Schindler (¹), en chauffant à 50° l'acide triméthyllactique avec de l'acide sulfurique à 90 pour 100, obtint, au lieu de l'aldéhyde triméthyléthylque attendue, la méthylisopropylcétone. L'acide triméthyllactique, avant de se dégrader par la perte des éléments de l'acide formique : CO et H²O, s'était donc transposé en l'acide oxy-1-triméthyl-1.2.2-propionique



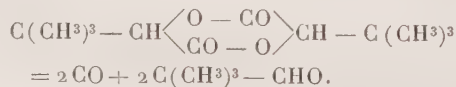
(¹) SCHINDLER, *Monatshefte*, t. XIII, p. 649.

Cette migration moléculaire est, selon toute vraisemblance, attribuable à l'influence de l'acide sulfurique. Il me parut cependant intéressant de voir si cette transposition se produirait encore en l'absence de l'acide sulfurique, autrement dit si le groupement pseudobutylique était normalement stable dans l'acide triméthyllactique. Dans ce but j'ai appliqué à cet acide la méthode générale donnée par M. Blaise ⁽¹⁾ pour la préparation des aldéhydes à partir des acides-alcools, méthode consistant à décomposer ces derniers simplement par la chaleur.

50^g d'acide-alcool sont introduits dans un ballon de Wurtz de capacité telle qu'il soit à moitié plein, l'acide étant fondu. En chauffant à feu nu avec une petite flamme, dès 190° l'acide-alcool se transforme *peu à peu* en lactide, tandis que l'eau formée dans cette réaction se dégage et se condense (7^g),



Afin d'éviter un notable entraînement d'acide, mais surtout de lactide par la vapeur d'eau produite par la réaction, la déshydratation est conduite très lentement. Vers 240°, la décomposition pyrogénée de la lactide commence,



Finalement il reste dans le ballon distillatoire une quantité négligeable de produit.

Le distillat renferme l'aldéhyde cherchée accompagnée de produits neutres et acides. On étend ce mélange de deux fois son volume d'éther exempt d'alcool, puis, sans le

(¹) BLAISE, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 483.

laver pour le moment au carbonate de soude afin d'éviter la polymérisation de l'aldéhyde produite, on le sèche sur du sulfate de soude anhydre et on le fractionne par distillation.

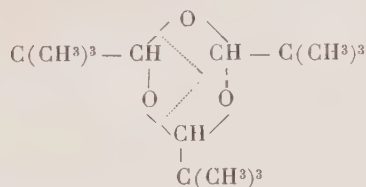
L'aldéhyde triméthyléthylque produite distille à 75°. Elle fond à + 6° et sa semicarbazone à 191° (1).

Le résidu de la distillation de l'aldéhyde, après nouvelle dilution dans l'éther, lavage au carbonate et à l'eau, et enfin séchage sur du sulfate de soude anhydre, distillé maintenant dans le vide, donne deux corps neutres :

α. *L'aldéhyde triméthyléthylque trimérisé* (3^g), liquide bouillant à 104°-105° sous 18^{mm}, se congelant et fondant à 12°;

β. *La dilactide de l'acide triméthyllactique* (8^g), solide distillant à 148° sous 13^{mm}, se présentant sous forme de paillettes brillantes, fondant à 84° après cristallisation dans un mélange bouillant de ligroïne et d'éther.

Analyse de l'aldéhyde trimérisée.



0^g,1880 de substance ont donné 0^g,1965 de H²O et 0^g,4715 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁵ H ¹⁰ O) ⁿ .
H pour 100.....	11,80	11,6
C pour 100.....	69,51	69,8

(1) Voir page 50.

Densité à 0° de l'aldéhyde trimérisée.

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0°..	1 ^g ,0305
Poids du même volume d'eau à 0°.....	1 ^g ,0516

$$D_4^0 = 0,979.$$

Cryoscopie de l'aldéhyde trimérisée.

Poids de benzine (K = 50).....	14 ^g ,0110
Poids de substance.....	0 ^g ,3725
Abaissement observé.....	0°,53

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁵ H ¹⁰ O) ³ .
M.....	250,8	258

Analyse de la dilactide.

0^g,1740 de substance ont donné 0^g,1430 de H²O et 0^g,4020 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ²⁰ O ⁴ .
H pour 100.....	9,1	8,8
C pour 100.....	63,0	63,2

Quant à la solution carbonatée, elle donne 3^g d'acide triméthyllactique bouillant à 132° sous 12^{mm} et fondant à 90° après recristallisation dans un mélange de ligroïne et d'éther.

En redistillant à la pression ordinaire avec un peu de chlorure ferrique anhydre l'aldéhyde trimérisée, on dépolymérise cette dernière. Un entraînement à la vapeur d'eau et une nouvelle rectification la purifie complètement. Le rendement en aldéhyde est ainsi voisin de 50 pour 100.

Outre les faits précédents, pour montrer d'une autre façon la nature aldéhydique, donc la non-transposition moléculaire, du produit normal de la dégradation de l'acide triméthyllactique, j'ai fait les réactions suivantes.

b. Nitrile triméthyllactique. — L'aldéhyde triméthyléthylque (8^g,6), traitée par l'acide cyanhydrique anhydre (3^g) et quelques gouttes de pipéridine, a fourni le nitrile triméthyllactique, liquide bouillant à 100° sous 100^{mm} et à odeur d'aloès, non encore signalé.

Dosage d'azote.



0^g,1280 de substance ont dégagé 13^{cm}³,4 d'azote mesuré humide à 12° sous 760^{mm} à 18°,5.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹¹ NO.
N pour 100.....	12,34	12,4

Densité à 0°.

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0°...	0 ^g ,9585
Poids du même volume d'eau à 0°.....	1 ^g ,0516

$$D_4^0 = 0,911.$$

c. Triméthyllactamide. — 4^g du nitrile précédent sont mélangés à 20^g d'acide sulfurique concentré et maintenu à 0°. Après un jour de contact à la température ordinaire, on ajoute au mélange 80^{cm}³ d'eau glacée et l'on épuise à l'éther. Après recristallisation dans un mélange bouillant de ligroïne et d'éther, l'amide se présente sous forme d'une poudre blanche fondant à 135°.

Dosage d'azote.



0^g,0990 de substance ont dégagé 9^{cm}³,2 d'azote mesuré humide à 16° sous 758^{mm},7 à 22°.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹³ NO ² .
N pour 100.....	10,73	10,7

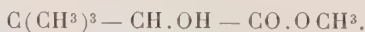
d. Acide triméthyllactique. — Par ébullition de l'amide précédente pendant 4 heures avec de l'acide chlorhydrique fumant, on obtient l'acide triméthyllactique fondant à 90° et bouillant à 135°-137° sous 14^{mm}.

Cette série de réactions, qui partant de l'acide triméthyllactique y reviennent, constitue un cycle fermé et démontre d'une manière nette la stabilité du groupe pseudobutylique dans les composés acides gras oxygénés non soumis aux influences susceptibles de provoquer des transpositions moléculaires.

IV. ÉTHÉRIFICATION DE L'ACIDE TRIMÉTHYLLACTIQUE. —

a. Éther méthylique. — On l'obtient aisément par l'action du sulfate de méthyle (20^g) sur l'acide triméthyllactique (20^g) dissous dans le minimum d'alcool méthylique et mélangé préalablement à du méthylate de sodium (50^g d'alcool méthylique et 3^g,5 de sodium). L'éther-sel pur (20^g) bout à 69°-70° sous 16^{mm}.

Analyse.



0^g,1635 de substance ont donné 0^g,1440 de H²O et 0^g,3441 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour C ³ H ¹⁴ O ³ .
H pour 100.....	9,78	9,58
C pour 100.....	57,39	57,5

Densité à 0°.

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0°..	1 ^g ,0675
Poids du même volume d'eau à 0°.....	1 ^g ,0516

$$D_4^0 = 1,044.$$

b. Éther éthylique. — On chauffe 2 heures au bain-marie un mélange d'acide triméthyllactique (25^g), d'alcool

absolu (25⁵) et d'acide sulfurique concentré (12⁵,5). Après le traitement habituel, on obtient l'éther-sel bouillant à 79°-80° sous 16^{mm}.

Analyse.



0^g,1500 de substance ont donné 0^g,1384 de H²O et 0^g,3290 de CO².

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O ³ .
H pour 100.....	10,25	10,0
C pour 100.....	59,82	60,0

Densité à 0°.

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0°.. 1^g,0390

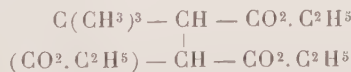
Poids du même volume d'eau à 0°..... 1^g,0516

$$D_4^0 = 0,987.$$

V. ESSAIS DE PRÉPARATION DES ÉTHERS HALOGÉNÉS DE L'ACIDE TRIMÉTHYLLACTIQUE. — Dans le but de préparer l'acide pseudobutylsuccinique, acide inconnu dont l'identification serait précieuse à cause de sa caractérisation, possible alors, dans les produits d'oxydation de certaines essences naturelles, j'ai cherché à obtenir le composé



Ce dernier, par une condensation avec le malonate d'éthyle sodé, donnerait le composé



qui, saponifié puis soumis à l'action de la chaleur, condition provoquant le départ d'un groupe CO² en position malonique, produirait l'acide cherché



a. Action du pentachlorure de phosphore sur l'acide triméthyllactique, puis action de l'alcool méthylique.— Sur 1^{mol} d'acide-alcool je fais réagir 2^{mol}, 25 de pentachlorure de phosphore. Pour cela, dans un petit ballon bien sec, fermé par un tube à chlorure de calcium, j'introduis 71^g de pentachlorure. Peu à peu j'y verse 20^g d'acide-alcool bien pulvérisé. Après 2 heures de contact à froid, je chauffe 30 minutes au bain-marie, tant qu'il se dégage des fumées blanches d'acide chlorhydrique. Le contenu du ballon est alors versé avec précaution et très lentement dans 100^{cm}³ d'alcool méthylique. La réaction terminée et l'alcool en excès chassé au bain-marie, le résidu est versé dans 200^{cm}³ d'eau glacée afin de décomposer le phosphate de méthyle produit et éliminer l'acide phosphorique formé. Cette solution aqueuse est épuisée à l'éther et ce dernier, lavé au carbonate puis à l'eau, est enfin séché. Le résidu de son évaporation au bain-marie est distillé dans le vide.

Sous 23^{mm} un liquide neutre au tournesol, non chloré mais phosphoré, à l'odeur alliée, distille de 165° à 170°. Jusqu'à 215° ensuite passe un mélange phosphoré complexe sans point d'ébullition fixe.

Analyses du corps E₂₃ = 165°-170°.

0^g, 1425 de substance ont donné 0^g, 1050 de H²O et 0^g, 2205 de CO².
0^g, 3220 de substance ont donné 0^g, 1400 de P²O⁷.Mg².

	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹⁰ O ⁶ P.
H pour 100.....	8, 18	7, 5
C »	42, 20	42, 5
P »	12, 15	12, 2

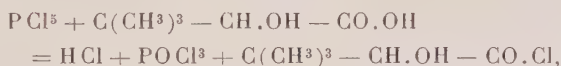
Le chiffre trop fort pour l'hydrogène tient sans doute à l'entraînement inévitable du phosphore pendant la combustion.

*Densité à 0°.*Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0°. 1^g, 2190Poids du même volume d'eau à 0°. 1^g, 0516

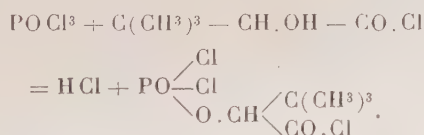
$$D_4^0 = 1,437.$$

Le corps neutre phosphoré trouvé est un phosphate de diméthyle et de triméthyllactate de méthyle. Sa production s'explique aisément :

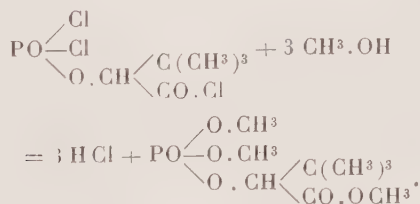
Bien qu'en effet on fasse réagir 2^{mol} de pentachlorure par molécule d'acide-alcool, on constate, dans la première phase de l'expérience, qu'en fait il n'y en a sensiblement qu'une qui réagit. Il se produit donc le chlorure d'acide-alcool



qui, réagissant sur l'oxychlorure de phosphore simultanément formé, donne



Ce dernier composé, traité par l'alcool méthylique, donne le corps neutre obtenu



Quant à la solution aqueuse carbonatée, acidifiée largement par de l'acide chlorhydrique, elle donne, après

extraction à l'éther et départ de ce dernier au bain-marie, deux acides en quantités égales, bouillant l'un de 75° à 90° sous 22^{mm} et l'autre à 150°-155° sous la même pression. Ces deux corps obtenus en proportions beaucoup trop faibles n'ont pu pour cette raison être étudiés ici.

b. Action du pentabromure de phosphore sur l'acide alcool, puis action de l'alcool méthylique. — En substituant le pentabromure au pentachlorure de phosphore, toutes les autres conditions étant les mêmes que dans l'essai précédent, j'ai obtenu finalement un corps neutre bromé distillant à 115°-125° sous 23^{mm}.

Analyses.

0^g, 2285 de substance ont donné 0^g, 0585 de H²O et 0^g, 1970 de CO².
0^g, 3550 de substance ont donné 0^g, 3920 de AgBr.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁵ H ¹³ BrO ² (corps cherché).
H pour 100.....	2,84	6,22
C » 	23,51	40,19
Br » 	46,9	38,27

c. Action du tribromure de phosphore sur le triméthyllactate d'éthyle. — Sur 1^{mol} d'éther-oxy (ici 18^g) je fais réagir $\frac{1}{3}$ de molécule de tribromure (ici 10^g). Après traitement comme plus haut, 30 pour 100 environ du mélange résiduel (corps bromé) passent à 85°-90° sous 20^{mm} et le reste vers 190°-215° sous la même pression.

Dosage de brome.

0^g, 3365 de substance ont donné 0^g, 0408 de AgBr.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁵ H ¹³ BrO ² (corps cherché).
Br pour 100.....	5,16	35,8

d. Action du triiodure de phosphore sur le triméthyl-lactate de méthyle. — Sur 1^{mol} d'éther-oxy (ici 15^g), je fais réagir $\frac{1}{3}$ de molécule de triiodure (formé ici par le mélange de 1^g, 1 de phosphore rouge bien sec avec 13^g d'iode). Finalement, à 102°-105° sous 18^{mm}, passe en petite quantité un corps iodé et, vers 200° sous la même pression, un composé phosphoré.

Dosage d'iode.

0^g, 1680 de substance ont donné 0^g, 0555 de AgI.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹³ IO ² .
P pour 100.....	17,8	49,61

Devant des résultats aussi peu encourageants par suite de la tendance excessive que possède l'acide triméthyllactique à se condenser avec des acides phosphorés, je n'ai pas poussé plus loin pour le moment les essais d'obtention de l'éther halogéné cherché. Je me propose cependant, en vue de l'obtenir, d'essayer par la suite l'action à 100°, sur l'acide triméthyllactique, de l'acide bromhydrique en solution aqueuse saturée à 0°.

CONCLUSION.

Dans cette série de recherches, je suis arrivé aux résultats suivants :

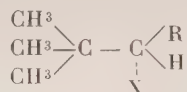
PREMIÈRE PARTIE. — 1. Par un procédé d'intervention très doux, j'ai montré que le chlorure de l'alcool triméthyl-éthylique, qu'on avait déjà signalé, bien qu'étant un

éther-sel dérivé d'un alcool primaire, comme très instable à chaud, et cela par suite du voisinage du groupement pseudobutylique, se transformait, même à froid, en l'éther chlorhydrique de l'alcool amylique tertiaire. L'équilibre final de la molécule semble tendre à réaliser sous la plus légère influence une dissymétrie moins grande de l'édifice moléculaire.

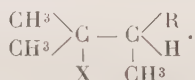
2. Des faits analogues se sont produits avec l'alcool pinacolique qui est un alcool secondaire.

3. Bien que les éthers chlorhydriques des alcools tertiaires soient généralement instables et se préparent avec de mauvais rendements, le chlorure du pentaméthyléthanol cependant est stable et se forme avec un rendement quantitatif.

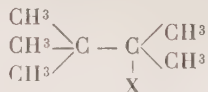
En définitive, les corps du type



R représentant un hydrogène ou un méthyle, c'est-à-dire tels que le carbone portant l'halogène porte au moins un hydrogène, se transposent, comme je l'ai montré, avec la plus grande facilité à la température ordinaire pour donner des corps de la forme



Au contraire un corps tel que



ne semble pas être sujet aux empêchements stériques comme on pourrait peut-être le croire de prime abord. Ceci provient sans doute du nombre relativement peu élevé de carbones, que contient la molécule.

DEUXIÈME PARTIE. — 1. A propos de l'acide triméthylpyruvique, j'ai rectifié quelques erreurs commises au sujet des constantes physiques assignées à ce corps. J'en ai préparé, pour la première fois et en vue d'en rendre plus facile l'identification, quelques dérivés cristallisés ainsi que ses éthers non encore étudiés.

J'ai réduit l'oxime du triméthylpyruvate d'éthyle et ainsi obtenu, avec un bon rendement et d'une manière qui ne laisse aucun doute sur sa constitution, l'éther d'un acide aminé isomérique de la leucine. Le dérivé benzoylé de cet éther que j'ai préparé est le pseudobutyle-hippurate d'éthyle inconnu.

L'action de l'aniline sur l'acide triméthylpyruvique m'a donné l'aldéhyde triméthyléthylrique dont j'ai préparé les dérivés caractéristiques non encore signalés.

Enfin, j'ai réalisé la saponification de la cyanhydrine du triméthylpyruvate d'éthyle et ainsi préparé le pseudobutylamidotartrate d'éthyle.

2. J'ai fait la synthèse de l'acide tétraméthyllactique inconnu en saponifiant la cyanhydrine de la pinacoline par l'acide sulfurique concentré et en hydratant ensuite par l'acide chlorhydrique bouillant la tétraméthyllactamide obtenue.

J'ai préparé les éthers de ces acides et je les ai condensés avec l'iodure de magnésium-méthyle, expérience qui m'a donné, fait très curieux, avec le pseudobutylbutanediol-2.3 attendu, un produit de réduction ménagé de ces éthers, l'aldéhyde tétraméthyllactique.

Ce dernier corps s'est aussi produit, avec de l'acide tétraméthyllactique dans l'action de l'iodure de magnésium-méthyle sur les éthers triméthylpyruviques.

Enfin, par la déshydratation sous l'influence de l'acide sulfurique dilué du pseudobutylbutanediol-2.3, j'ai signalé la formation de la pivalone ou acétone hexaméthylée

qui ne se combine ni à la semicarbazide ni à l'hydroxylamine et que MM. Haller et Bauer ont préparée tout récemment à partir de la pinacolone par un procédé beaucoup plus direct et très élégant.

3. Par l'action de la chaleur seule sur l'acide triméthyl-lactique, j'ai encore préparé avec un bon rendement l'aldéhyde triméthyléthylque; j'en ai fait la cyanhydrine; par la saponification de cette dernière j'ai obtenu la triméthyllactamide. Ce corps enfin hydraté par l'acide chlorhydrique bouillant m'a redonné l'acide triméthyl-lactique initial. Ce cycle fermé démontre nettement la stabilité du groupement pseudobutylique dans les acides qui le contiennent toutes les fois que ces acides ne sont pas soumis à des influences connues comme provoquant des transpositions moléculaires.

En définitive, comme conclusion générale du présent travail :

J'ai montré d'une part la très facile transposition moléculaire des éthers chlorhydriques de quelques alcools gras à chaîne pseudobutylique quand ces alcools contiennent un hydrogène porté par le même carbone que celui auquel est relié l'halogène.

En aucun cas, au contraire, je n'ai pu constater de manifestations isomériques dans les acides gras à chaîne pseudobutylique que j'ai étudiés.

Vu et approuvé :

Paris, le 7 mars 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 7 mars 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.



TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION.....	1
Historique sommaire des faits ayant servi à établir la constitution de la pinacoline.....	1
But du présent travail.....	10
Son plan.....	11

PREMIÈRE PARTIE.

SUR QUELQUES ALCOOLS GRAS A CHAÎNE PSEUDOBUTYLIQUE.

CHAPITRE I. — <i>Alcool triméthyléthylrique</i>	13
Modes de formation.....	13
Préparation : Éthérification de l'acide triméthylacétique.....	14
Réduction de l'éther pivalique par $\text{Na} + \text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$	15
Caractérisation : Phényluréthane.....	17
Semicarbazone du pyruvate.....	18
Éther chlorhydrique.....	19
Action de l'oxygène sur la combinaison organo-magnésienne du chlorure.....	20
Action de l'anhydride carbonique sur la combinaison organo-magnésienne du chlorure.....	22
CHAPITRE II. — <i>Alcool pinacolique</i>	24
Préparation : réduction de la pinacoline : Par $(\text{Na} + \text{C}^2\text{H}^5\text{OH})$	25
Par la potasse alcoolique.....	26
Par $(\text{Na} + \text{H}^2\text{O} + \text{l'éther})$	27
Caractérisation : Phényluréthane.....	27
Semicarbazone du pyruvate.....	28
Éther chlorhydrique.....	29
Action de l'oxygène sur le dérivé organo-magnésien du chlorure.....	30
Action de l'anhydride carbonique sur le dérivé organo-magnésien du chlorure.....	31
CHAPITRE III. — <i>Alcool pentaméthyléthylrique</i>	32
Préparation : Action de $\text{CH}^3.\text{MgI}$ sur la pinacoline.....	33
Éther chlorhydrique.....	33
Action de l'anhydride carbonique sur le dérivé organo-magnésien du chlorure.....	34

DEUXIÈME PARTIE.

SUR QUELQUES ACIDES GRAS A CHAÎNE PSEUDOBUTYLIQUE.

	Pages.
CHAPITRE I. — <i>Acide triméthylpyruvique</i>	37
Préparation et propriétés	37
Dérivés de la fonction cétonique : Oxime	39
Azine et semicarbazone	40
Dérivés de la fonction acide : Éther méthylique	41
Éther éthylique	42
Dérivés des deux fonctions : Semicarbazone et oxime du triméthylpyruvate de méthyle	43
Semicarbazone et oxime du triméthylpyruvate d'éthyle ..	44
Réduction de l'oxime précédente : Éther aminé	45
Sa phénylurée et son picrate	47
Son dérivé benzoylé	48
Action de l'aniline à chaud : Aldéhyde triméthyléthylique	49
Oxime. Azine. Semicarbazone	50
Action de l'acide cyanhydrique sur le triméthylpyruvate d'éthyle.	51
Action de l'ammoniaque sur le triméthylpyruvate d'éthyle	53
CHAPITRE II. — <i>Acide tétraméthyllactique</i>	54
Préparation à partir des éthers triméthylpyruviques	54
Synthèse à partir de la pinacoline : Nitrile tétraméthyllactique.	57
Tétraméthyllactamide	59
Dérivés : Éther méthylique	61
Éther éthylique	61
Chloralide	62
Condensation des éthers précédents avec l'iodure de méthyle-magnésium : Pinacone substituée. Aldéhyde tétraméthyllactique	63
Étude de l'aldéhyde tétraméthyllactique : Action de l'acide pyruvique	65
Oxydation	66
Action de l'hydroxylamine	67
Déshydratation	67
Pivalone : Alcool hexaméthylisopropylique et sa phényluréthane.	68
CHAPITRE III. — <i>Acide triméthyllactique</i>	70
Préparations	70
Caractérisation par la chloralide	71
Action de la chaleur. Aldéhyde triméthyléthylique, son trimère et la lactide correspondante. Nitrile et amide triméthyllactique	71
Éthérification : Éthers méthylique et éthylique	76
Essais de préparation des éthers halogénés	77
CONCLUSION	81

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

La résistance électrique des liquides.

Vu et approuvé :

Paris, le 7 mars 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 7 mars 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
45402 Quai des Grands-Augustins, 55.
